P-HALTIGE METALLACYCLOALKANE ALS MODELLSUBSTANZEN FÜR DIE HOMOGENE KATALYSE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Guido Funk

aus Ellwangen

1981

P-HALTIGE METALLACYCLOALKANE ALS MODELLSUBSTANZEN FÜR DIE HOMOGENE KATALYSE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Guido Funk
aus Ellwangen

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	12. März 1981
Dekan:	Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle

M E I N E N E L T E R N

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt

Meinem Lehrer,

Herrn Professor Dr. Ekkehard L i n d n e r ,

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und seinen stets hilfreichen Rat sehr herzlich danken.

Mein aufrichtiger Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. J. Strähle, Herrn K.-P. Frank und Herrn Dr. S. Hoehne für die Unterstützung bei der Aufklärung der Röntgenstrukturen.

Ferner danke ich allen technischen Angestellten der Institute für Anorganische und Organische Chemie, insbesondere Frau A. Kretlow, Herrn G. Farag und Herrn W. Schober, die mir mit spektroskopischen Messungen und mit Analysen hilfreich zur Seite standen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	5
1.	Darstellung und Eigenschaften neuartiger Mangana- und Rhenacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße	5
1.1.	Darstellung und Eigenschaften von 4-Chlorbutyldiphenylphosphan, dessen Oxid und der Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4)	5
1.1.1.	Diskussion der IR-Spektren	8
1.1.2.	Diskussion der ^1H- und ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren	11
1.2.	Darstellung und Eigenschaften neuartiger Mangana- bzw. Rhenacycloalkane des Typs $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) durch reduktive Cycloeliminierung von $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam ...	18
1.2.1.	Diskussion der Massenspektren	19
1.2.2.	Diskussion der IR-Spektren	21
1.2.3.	Diskussion der ^1H-, ^{13}C-$\{^1H\}$- und ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren	24
1.2.4.	Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$	29
1.3.	Darstellung der Metallacyclopentane $(OC)_4\overline{MPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (M = Mn, Re) aus Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl und $BrMn(CO)_5$ bzw. $[BrRe(CO)_4]_2$	35

1.4. Irreversible Ringkontraktion des Mangana-cyclohexans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ zum Cyclopentan-Derivat $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 37

1.4.1. Diskussion der ^1H-, ^{13}C-$\{^1H\}$- und ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren 41

1.4.2. Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 42

2. Kohlenoxid- und Schwefeldioxid-Einschiebungsreaktionen in die M-C-σ-Bindung von Mangana- und Rhenacycloalkanen 49

2.1. Einwirkung von Kohlenoxid auf die Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 49

2.1.1. Diskussion der IR-Spektren 52

2.1.2. Diskussion der ^1H- und ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren 53

2.2. Insertion von SO_2 in die M-C-σ-Bindung der Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 55

2.2.1. Diskussion der IR-Spektren 57

2.2.2. Diskussion der ^1H-, ^{13}C-$\{^1H\}$- und ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren 60

2.2.3. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$ .. 64

3. Neuartige, h^5-C_5H_5-haltige Metallacyclopentane mit Metallen der VI. und VIII. Nebengruppe 69

Seite

3.1. Darstellung, Eigenschaften und Reaktivität der fünfgliedrigen wolfram-, eisen- und nickelhaltigen Metallacycloalkane h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Ni: m = 1; M = Fe: m = 2; M = W: m = 3) 69

3.2. Diskussion der IR-Spektren 72

3.3. ^1H-, ^{13}C-$\{^1H\}$- und ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren 74

EXPERIMENTELLER TEIL 79

1. Allgemeine Vorbemerkungen 79

1.1. Arbeitsmethodik 79

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 79

1.3. Bemerkungen zu den Analysen 80

1.4. Bemerkungen zu den Messungen 80

2. Darstellung von Ph_2P-$(CH_2)_4$-Cl und $Ph_2P(O)$-$(CH_2)_4$-Cl 81

2.1. 4-Chlorbutyldiphenylphosphan 81

2.2. 4-Chlorbutyldiphenylphosphanoxid 81

3. Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) 82

3.1. Bromo(tetracarbonyl)(chlormethyldiphenylphosphan)mangan 82

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe $(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 2-4) .. 82

3.2. Bromo(tetracarbonyl)(2-chlorethyldiphenylphosphan)mangan 83

Seite

3.3. Bromo(tetracarbonyl)(3-chlorpropyldiphenyl-phosphan)mangan 83

3.4. Bromo(tetracarbonyl)(4-chlorbutyldiphenyl-phosphan)mangan 83

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 2-4) 84

3.5. Bromo(tetracarbonyl)(2-chlorethyldiphenyl-phosphan)rhenium 84

3.6. Bromo(tetracarbonyl)(3-chlorpropyldiphenyl-phosphan)rhenium 84

3.7. Bromo(tetracarbonyl)(4-chlorbutyldiphenyl-phosphan)rhenium 85

4. Darstellung der Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) 85

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) durch reduktive Cyclisierung von $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam 85

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Metallacyclopentane $(OC)_4\overline{MPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (M = Mn, Re) durch Umsetzung von $BrMn(CO)_5$ bzw. $[BrRe(CO)_4]_2$ mit $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ 86

4.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan 86

4.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclobutan 86

Seite

4.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan 87

a) Aus $(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_3Cl$ und Natriumamalgam 87

b) Aus $BrMn(CO)_5$ und $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ 87

4.4. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan 87

4.5. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacyclobutan 88

4.6. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacyclopentan 88

a) Aus $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_3Cl$ und Natriumamalgam 88

b) Aus $[BrRe(CO)_4]_2$ und $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ 89

4.7. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacyclohexan 89

5. Darstellung der cyclischen Acylverbindung $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ 89

2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-2-triphenylphosphan-1-phospha-2-manganacyclopentanon(3) .. 89

6. Darstellung des in 3-Stellung methylierten Manganacyclopentans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 90

2,2,2,2-Tetracarbonyl-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan 90

7. Darstellung der CO-Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ 90

Seite

7.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentanon(3) 90

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cyclohexanon-Derivate $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ 91

7.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexanon(3) 91

7.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexanon(3) 92

8. Decarbonylierung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ 92

Allgemeine Vorschrift für die Decarbonylierung der Cyclohexanon-Derivate $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ 92

8.1. Nachweis von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ 92

8.2. Nachweis von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 93

9. Darstellung der cyclischen Sulfinato-Komplexe $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}SO_2$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)}SO_2$ 93

Allgemeine Vorschrift für die Einschiebung von SO_2 in $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 93

9.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacyclopentan(S,S-dioxid) 94

9.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid) 94

Seite

9.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-6-methyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacyclohexan-(S,S-dioxid) 94

9.4. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacycloheptan(S,S-dioxid) 94

9.5. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-rhena-3-phosphacyclopentan(S,S-dioxid) 95

9.6. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-rhena-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid) 95

9.7. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-rhena-3-phosphacycloheptan(S,S-dioxid) 95

10. Darstellung der h^5-C_5H_5-haltigen, phosphansubstituierten Metallkomplexe h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ (M = Fe: m = 2, X = Br; M = W: m = 3, X = Cl) 96

10.1. Bromo(carbonyl)(3-chlorpropyldiphenylphosphan)(h^5-cyclopentadienyl)eisen 96

10.2. Dicarbonyl(chloro)(3-chlorpropyldiphenylphosphan)(h^5-cyclopentadienyl)wolfram 96

11. Darstellung der C_5H_5-haltigen Metallacyclopentane h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Fe: m = 2; M = W: m = 3) 97

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Fe: m = 2; M = W: m = 3) durch reduktive Cyclisierung von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ mit Natriumamalgam 97

Seite

11.1. 2-Carbonyl-2-h^5-cyclopentadienyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-ferracyclopentan 98

a) Aus h^5-$C_5H_5(OC)BrFePPh_2(CH_2)_3Cl$ und Natriumamalgam 98

b) Aus h^5-$C_5H_5(OC)_2FeBr$ und Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl .. 98

11.2. 2,2-Dicarbonyl-2-h^5-cyclopentadienyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclopentan 98

12. Darstellung des cyclischen Sulfinato-Komplexes h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3SO_2}$ 99

2-Carbonyl-2-h^5-cyclopentadienyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-ferra-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid) 99

13. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$ .. 99

LITERATURVERZEICHNIS 111

ZUSAMMENFASSUNG 120

E I N L E I T U N G

Bei zahlreichen katalytischen Prozessen wie [2+2] Cycloadditionen[1,2], Valenzisomerisierungen[3,4], Olefinoligomerisierungen[5,6] und Metathese-Reaktionen[7,8] treten Übergangsmetallacycloalkane als reaktive Zwischenstufen auf. Erste thermodynamische Daten von Bindungsenergien[9,10] haben gezeigt, daß Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen in den Nebengruppen etwa ebenso stabil sind wie in den Hauptgruppen des Periodensystems[11]. Die katalytische Wirksamkeit kann deshalb primär nicht auf die Unbeständigkeit der M-C-Bindung zurückgeführt werden, sondern muß auf leicht gangbaren, zu einer Bindungsspaltung führenden Wegen beruhen. ß-H-Übertragung[12,13], reduktive Eliminierung[14] und α- oder ß-C-C-Spaltungen[15,16] sind hier von besonderer Bedeutung. Um die spezifischen Eigenschaften und die Reaktivität von Metallacycloalkanen untersuchen zu können, sollten geeignete Modellsubstanzen gefunden werden. Durch Einbau eines metallbenachbarten Donoratoms (Phosphor) gelingt es, genügend hohe Stabilität des Ringsystems zu erreichen, gleichzeitig bleiben wichtige charakteristische Eigenschaften eines Metallacycloaliphaten erhalten. Entsprechende chalkogenhaltige Heterocyclen von Metallen der VII. Nebengruppe erhält man durch Reduktion von Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen mit Natrium und anschließende Umsetzung mit Dichlormethan bzw. Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten)[17-23]. Von besonderem Interesse erschien auch die Synthese chalkogenfreier Mangana- und Rhenacyclen mit aliphatischem C-Gerüst. Durch Einwirkung des bifunktionellen Alkylphosphans $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$[24] auf Carbonyl-

(halogeno)metall-Komplexe des Typs $(OC)_5MBr$ sollten durch CO-Substitution und gleichzeitige Eliminierung von MgBrCl die fünfgliedrigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ entstehen. Voraussetzung für den Zugang zu homologen, sechsgliedrigen Ringsystemen ist das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene $Ph_2P\text{-}(CH_2)_4\text{-}Cl$. Über Synthese und Eigenschaften dieses neuen Phosphans und des entsprechenden Phosphanoxids $Ph_2P(O)\text{-}(CH_2)_4\text{-}Cl$ wird erstmals berichtet.

Infolge der Unzugänglichkeit bzw. Instabilität der magnesiumorganischen Derivate $Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}MgCl$ (n = 1, 2)[24] sind zur Variation der Ringgröße, welche entscheidenden Einfluß auf Stabilität und Reaktivität von Metallacycloalkanen ausüben kann[25], andere Darstellungsmethoden notwendig. Die Aufteilung der Cyclisierungsreaktion in zwei getrennte Schritte [primäre Substitution von CO durch $Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl$ in $(OC)_5MBr$, Isolierung des Intermediats $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ und anschließende Cycloeliminierung mit Natriumamalgam[26-28]] erschien besonders erfolgversprechend und sollte selbst die Synthese äußerst gespannter, in der Literatur noch sehr wenig beschriebener Dreiring-Systeme mit M-P-C-Gerüst ermöglichen[29-31]. Die Eignung beider Methoden zur Darstellung von Cyclopentan-Derivaten mit anderen Nebengruppenelementen wird am Beispiel von Eisen und Wolfram geprüft.

Beim Übergang zu höhergliedrigen Metallacyclen ändert sich der für die ß-Wasserstoff-Übertragung entscheidende M-C-C-H-Diederwinkel und damit die Stabilität der Heterocyclen. Bei einem Winkel von 0°[32,33] wird der günstigste Übergangszustand für die ß-H-Eliminierung erreicht. Dieser

ist in hohem Maß verantwortlich für die geringe Stabilität von σ-Alkyl-Komplexen[34,35].

R. R. Schrock et al.[36] diskutierten kürzlich bei der Dimerisierung von substituierten Olefinen einen Mechanismus, bei dem als entscheidende Zwischenprodukte Metallacyclopentane auftreten, welche ebenfalls über ß-Wasserstoff-Übertragung einer Ringkontraktion zu Metallacyclobutanen unterliegen. Hieraus werden durch reduktive Eliminierung die dimerisierten Olefine abgespalten. Auch bei der Olefinmetathese wird die Bildung von Metallacycloaliphaten angenommen[37-39], welche, wie in neuester Zeit vorgeschlagen[40], angeblich über ringverengte viergliedrige Methyliden-Komplexe verlaufen und unter anschließender Ringerweiterung wieder ein Metallacyclopentan liefern. Durch ß-C-C-Spaltung und reduktive Eliminierung werden schließlich die isomerisierten Alkene freigesetzt. Mechanistische Schritte bezüglich der Ringkontraktion und die verengten Heterocyclen selbst wurden bislang nur aufgrund von Folgeprodukten postuliert. Anhand hier beschriebener, stabilerer P-haltiger Metallacycloaliphaten wurde eine solche Ringkontraktion an einem ausgewählten Beispiel nachvollzogen und das Reaktionsprodukt charakterisiert. Von besonderem Interesse erscheinen der Einfluß der Ringgröße und der Substituenten auf die Länge der M-C-Bindung und die Größe des MnCC-Winkels.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Reaktivität der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung. Wie in zahlreichen Beispielen gezeigt werden konnte, eignet sie sich bei σ-Alkylkomplexen in charakteristischer Weise für die Einschiebung kleiner, reaktiver Moleküle. Mechanistisch am einge-

hendsten untersucht wurden CO- und SO_2-Insertionen[41-45]. Der elektrophile Angriff von SO_2 an der M-C-σ-Bindung führt auch bei Komplexen mit niedriger formaler Oxidationszahl des Zentralatoms zunächst zu O-Sulfinaten, die zu entsprechenden S-verknüpften Spezies[46,47] isomerisieren. Nach einem völlig anderen Mechanismus verläuft die Insertion von Kohlenmonoxid[43,48]. Das besondere Interesse dieser Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß sich hier Kohlenwasserstoffe und andere Substrate zu technisch wichtigen Aldehyden[49], Säuren[50] und Estern[51] funktionalisieren lassen. Auch beim Fischer-Tropsch-Verfahren und seinen Varianten[52], welche auf die katalytische Hydrierung von CO hinauslaufen, spielt die CO-Insertion eine entscheidende Rolle.

Die Spaltung der M-C-σ-Bindung mit CO oder SO_2 ist bei Metallacycloalkanen weitgehend unbekannt[53-56]. Das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit von Metall und Ringgröße soll untersucht werden.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Mangana- und Rhenacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße

1.1. Darstellung und Eigenschaften von 4-Chlorbutyldiphenylphosphan, dessen Oxid und der Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4)

Für den Zugang P-haltiger Mangana- bzw. Rhenacycloalkane erweist sich die reduktive Cycloeliminierung mit Natriumamalgam als besonders erfolgreich[26-28] und gestattet eine weitgehende Variation der Ringgröße. Die hierfür erforderlichen Edukte mit zwei Halogenfunktionen gewinnt man durch Umsetzung von α-Diphenylphosphan-ω-chloralkanen[24] mit Carbonyl(bromo)metall-Systemen von Mangan und Rhenium[57].

$$\left.\begin{matrix} BrMn(CO)_5 \\ [BrRe(CO)_4]_2 \end{matrix}\right\} + Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl \xrightarrow[\text{THF}]{C_6H_{12},\ -\,CO} (OC)_4BrMPPh_2\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl \quad (1)$$

M = Mn: n = 1-4

M = Re: n = 2-4

Beim Mangan wurde, ausgehend von $BrMn(CO)_5$, das thermische Substitutionsverfahren verwendet. Der neu eintretende Ligand greift dabei in cis-Stellung zum Halogen an, was für die beabsichtigte Cyclisierung von entscheidender Bedeutung ist. Aufgrund der gegenüber dem Halogen größeren π-Bindungstendenz des axialen CO-Moleküls und des damit zusammenhängenden

stärkeren Mn=C-Doppelbindungsanteils im Vergleich zu den CO-Gruppen in cis-Stellung zum Halogen, ist dieses Verhalten verständlich.

Da die Substitution eines CO-Moleküls in $BrRe(CO)_5$ zu hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erfordert und in erheblichem Maß die Bildung von Disubstitutionsprodukten des Typs $(OC)_3BrReL_2$ in Kauf genommen werden muß, wurde zur Darstellung von $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_nCl$ dimeres $[BrRe(CO)_4]_2$ eingesetzt, dessen Halogenbrücken sich bereits durch Lösungsmittel mit σ-Donoreigenschaften wie THF oder Tetrahydrothiophen[58] spalten lassen.

Voraussetzung für die Synthese sechsgliedriger Ringsysteme ist das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene $Ph_2P-(CH_2)_4-Cl$. Man erhält diesen bifunktionellen, farblosen, wachsartigen, sehr oxidationsempfindlichen Kohlenwasserstoff aus $NaPPh_2$ und 1,4-Dichlorbutan in THF bei -50°C[57].

$$NaPPh_2 + Cl-(CH_2)_4-Cl \xrightarrow[-\ NaCl]{THF} Ph_2P-(CH_2)_4-Cl \qquad (2)$$

Bei Sauerstoffkontakt wird $Ph_2P-(CH_2)_4-Cl$ unmittelbar in das stabile Phosphanoxid $Ph_2P(O)-(CH_2)_4-Cl$ übergeführt, wie im IR-Spektrum (KBr) das Auftreten einer charakteristischen, intensiven P=O-Bande bei 1183 cm^{-1} beweist.

$$Ph_2P-(CH_2)_4-Cl \xrightarrow[CHCl_3]{+\ 1/2\ O_2} Ph_2P(O)-(CH_2)_4-Cl \qquad (3)$$

Eigenschaften und spektroskopische Daten von 4-Chlorbutyldiphenylphosphan bzw. -phosphanoxid (vgl. Tabn. 3 und 4) er-

gänzen in sinnvoller Weise die Werte der homologen Reihen $Ph_2P-(CH_2)_n-Cl$ bzw. $Ph_2P(O)-(CH_2)_n-Cl$ (n = 1-3)[24].

Der Abbau von $Ph_2P-(CH_2)_4-Cl$ im Massenspektrum (vgl. Tab. 1) entspricht dem Fragmentierungsschema von $Ph_2P-(CH_2)_3-Cl$[59]. Ausgehend vom Molekülpeak erfolgt zunächst Eliminierung des Halogenids; es folgt der Abbau der Alkylkette. Weitere charakteristische Bruchstücke ergeben sich durch Zerfall der PPh_2-Gruppe.

Tab. 1. Massenspektrum von $Ph_2P-(CH_2)_4-Cl$ (I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %; Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle: 200°C)

Zuordnung	m/e	Intensität I
$[Ph_2P(CH_2)_4Cl]^+$	276[a)]	7
$[Ph_2P(CH_2)_4]^+$	241	100
$[Ph_2P(CH_2)_2]^+$	213	2
$[Ph_2PCH_2]^+$	199	6
$[Ph_2P]^+$	185	12
$[(C_6H_4)_2P]^+$	183	34
$[(C_6H_4)_2]^+$	152	8
$[PhPCH]^+$	121	8
$[PhP]^+$	108	78
$[(CH_2)_4Cl]^+$	91[a)]	6
$[Ph]^+$	77	8
$[C_4H_3]^+$	51	10

[a)] bez. auf ^{35}Cl

Die gemäß Gl.(1) erstmals dargestellten Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) entsprechen in ihrem Verhalten bereits bekannten PPh_3-substituierten Carbonyl(bromo)mangan- bzw. -rhenium-Verbindungen[60,61]. In unpolaren organischen Lösungsmitteln wie n-Hexan sind sie bei Raumtemperatur schwer löslich; beim Übergang von n = 2 nach n = 4 nehmen die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte ab. Bemerkenswert ist die Stabilisierung des äußerst empfindlichen, bislang noch nicht in Substanz isolierten Chlormethyldiphenylphosphans in Form des Metallkomplexes $(OC)_4BrMnPPh_2CH_2Cl$.

1.1.1. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 2 und Abb. 1) der phosphansubstituierten Metallkomplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) sind im 5μ-Bereich durch je vier scharfe Absorptionen charakterisiert, die für cis-ständige, terminale CO-Gruppen sprechen. Mit zunehmender Alkylkette am Phosphanligand erfolgt aufgrund erhöhter σ-Donoreigenschaften eine geringfügige Verschiebung von $\nu(C\equiv O)$ nach niedrigerer Energie. Die bei ca. 200 cm^{-1} auftretenden charakteristischen Absorptionen können eindeutig den Mn-Br- bzw. Re-Br-Schwingungen zugeordnet werden und stimmen mit der Lage der Metall-Halogen-Banden in den IR-Spektren der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe von Mangan und Rhenium überein[62,63].

Tab. 2. ν(C≡O) (in CCl_4) und ν(M-Br) (Polyethylen) in den IR-Spektren [cm^{-1}] der Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_1$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4)

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4BrMnPPh_2CH_2Cl$	2093 m	ν(C≡O)
	2030 st-sst	
	2010 sst	
	1966 st	
	219 m	ν(Mn-Br)
$(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_2Cl$	2092 m	ν(C≡O)
	2028 st-sst	
	2008 sst	
	1961 st	
	211 s	ν(Mn-Br)
$(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_3Cl$	2091 m	ν(C≡O)
	2027 st-sst	
	2008 sst	
	1960 st	
	220 s	ν(Mn-Br)
$(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_4Cl$	2091 m	ν(C≡O)
	2027 st-sst	
	2008 sst	
	1960 st	
	228 s	ν(Mn-Br)

Fortsetzung von Tab. 2.

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_2Cl$	2108 m	ν(C≡O)
	2025 st-sst	
	2006 sst	
	1950 st	
	194 s	ν(Re-Br)
$(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_3Cl$	2108 m	ν(C≡O)
	2024 st-sst	
	2006 sst	
	1949 st	
	196 s	ν(Re-Br)
$(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_4Cl$	2108 m	ν(C≡O)
	2022 st-sst	
	2006 sst	
	1947 st	
	184 s	ν(Re-Br)

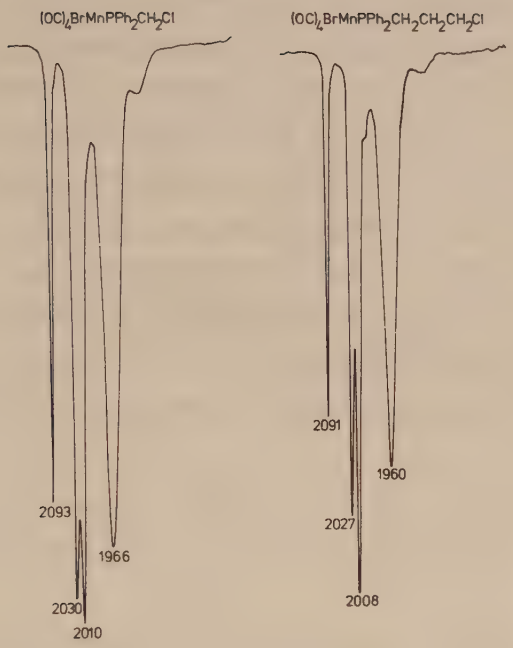


Abb. 1. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 1, 3) (in CCl_4)

1.1.2. Diskussion der ^1H- und ^{31}P-{^1H}-NMR-Spektren

Die Komplexierung der Phosphane Ph_2P-$(CH_2)_n$-Cl (n = 1-4) an den Mangan- bzw. Rheniumcarbonyl-Systemen bewirkt in den ^1H-NMR-Spektren eine Tieffeld-Verschiebung der in α- oder ß-Stellung zum Phosphor befindlichen Methylenprotonen. Entsprechendes Verhalten wird auch bei Alkyldiphenylphosphan-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe[64] beobachtet und ist auf die größere Elektronegativität des Phosphors in den

koordinierten Spezies im Vergleich zu den freien Phosphanen zurückzuführen. Zusammen mit Doppelresonanzexperimenten gelingt damit eine weitgehende Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale in den Spektren der im freien Zustand (mit Ausnahme der CH_2Cl-Protonen) komplexe Multipletts aufweisenden Chlorpropyl-[24] bzw. Chlorbutyldiphenylphosphane (vgl. Tab. 3). In Abb. 2 wird dies am Beispiel des ^{1}H-NMR-Spektrums von $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_4Cl$ verdeutlicht: Neben dem für die CH_2Cl-Protonen charakteristischen Triplett bei $\delta = 3{,}46$ ppm, dessen Lage im Vergleich zum freien Phosphan nahezu identisch ist

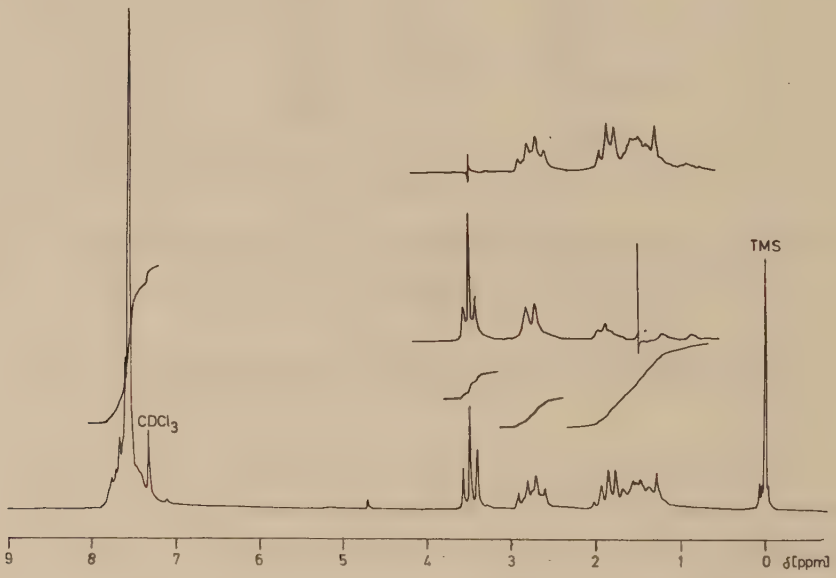


Abb. 2. "Doppelresonanz"-^{1}H-NMR-Spektren von $(OC)_4BrRePPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

(vgl. Tab. 3), fällt ein neu hinzutretendes Pseudo-Quartett bei δ = 2,75 ppm auf, das eindeutig der PCH_2-Gruppe zugeordnet werden muß. Infolge der Kopplung mit den benachbarten CH_2-Protonen und zusätzlicher ^{31}P-Aufspaltung sollte hier ein Dublett von Tripletts angetroffen werden. Durch Einstrahlen der entsprechenden Entkopplungsfrequenz (vgl. Abb. 2 Mitte) läßt sich die bei höchstem Feld erscheinende Signalgruppe, welche den in ß-Stellung zum Phosphor befindlichen Methylenprotonen zugeschrieben wird, ausblenden. Sie wird damit für die PCH_2-Protonen magnetisch nicht mehr wahrnehmbar und man erhält im ^1H-Resonanzspektrum ein Dublett bei δ = 2,75 ppm mit J_{PC} = 8,2 Hz. Bei etwa gleich großem $^3J_{HH}$ (8,3 Hz) tritt das erwartete Dublett von Tripletts daher als Pseudo-Quartett auf.

Durch Entkopplung des bei tiefstem Feld absorbierenden Signals (CH_2Cl-Protonen) können die in ß-Stellung zum Chlor liegenden, vorher als teilweise verdecktes Quintett erscheinenden Methylenprotonen als Triplett eindeutig zugeordnet werden (vgl. Abb. 2 oben). Eine vollständige Zerlegung des komplexen Multipletts bei höchstem Feld ($PCH_2CH_2CH_2$) wurde nicht versucht, wäre prinzipiell aber durch Multiple-Resonance-Experimente möglich.

Das erstaunliche Auftreten eines Singuletts für die CH_2-Protonen im ^1H-NMR-Spektrum von $(OC)_4BrMnPPh_2CH_2Cl$ ist sicherlich dem elektronegativen Effekt des Cl-Substituenten an der Methylengruppe und dem damit erhöhten s-Charakter der C-P-Bindung zuzuschreiben[65,66], welcher in hohem Maß die PCH-Kopplungskonstanten beeinflußt[67].

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H-NMR-Spektren von Ph_2P-$(CH_2)_4$-Cl bzw. $Ph_2P(O)$-$(CH_2)_4$-Cl und der Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
Ph_2P-$(CH_2)_4$-Cl	1,36-2,23 (m)	$PCH_2CH_2CH_2CH_2$	
	3,45 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH}$ = 6,2
	7,16-8,10 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$Ph_2P(O)$-$(CH_2)_4$-Cl	1,64-2,55 (m)	$PCH_2CH_2CH_2CH_2$	
	3,51 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH}$ = 6,1
	7,42-7,99 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrMnPPh_2CH_2Cl$	4,63 (s)	PCH_2	
	7,23-7,79 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_2Cl$	3,06-3,56 (m)	PCH_2CH_2Cl	
	7,30-7,73 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_3Cl$	1,73 (m)	$CH_2\underline{CH_2}CH_2$	
	2,88 (m)	PCH_2	$^2J_{PH} = 7,6$[a]
	3,49 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,1$
	7,29-7,73 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_4Cl$	1,11-1,95 (m)	$CH_2\underline{CH_2}\underline{CH_2}CH_2$	
	2,66 (d,t)	PCH_2	$^2J_{PH} = {}^3J_{HH} = 8,0$
	3,44 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,2$
	7,33-7,82 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_2Cl$	3,04-3,57 (m)	PCH_2CH_2Cl	
	7,36-7,68 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_3Cl$	1,72 (m)	$CH_2\underline{CH_2}CH_2$	
	2,86 (m)	PCH_2	$^2J_{PH} = 7,6$[a]
	3,52 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,2$
	7,27-7,73 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

[a] Doppelresonanz

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_4Cl$	1,51 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2$	
	1,83 (q)	$\underline{CH}_2CH_2Cl$	$^3J_{HH} = 6,6$ [a]
	2,75 (d,t)	PCH_2	$^2J_{PH} = 8,3$ $^3J_{HH} = 8,2$ [a]
	3,46 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,3$
	7,39-7,89 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

a) Doppelresonanz

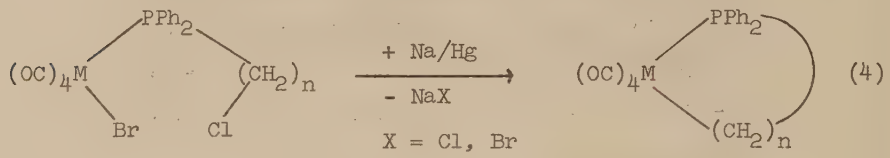
In Tab. 4 sind die chemischen Verschiebungen der ^{1}H-entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren von $Ph_2P-(CH_2)_n-Cl$ (n = 1-4) und der Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) einander vergleichend gegenübergestellt. Das Vorliegen direkter Metall-Phosphor-Bindungen wird durch eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung bewiesen, wobei die im Vergleich zu den Manganverbindungen geringere Verschiebung bei den Rhenium-Komplexen auf den größeren Anisotropieeffekt des Metalls zurückgeführt wird.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ [ppm] in den $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von $Ph_2P-(CH_2)_n-Cl$ (n = 1-4) und $Ph_2P(O)-(CH_2)_4-Cl$ sowie den Komplexen $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) (in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
$Ph_2P-(CH_2)_n-Cl$	-9,6[24]	-20,0[24]	-17,5[24]	-17,1
$Ph_2P(O)-(CH_2)_4-Cl$				32,1
$(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_nCl$	45,4	36,1	38,1	37,1
$(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_nCl$		-9,5	-6,3	-5,7

1.2. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Mangana- bzw. Rhenacycloalkane des Typs $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) durch reduktive Cycloeliminierung von $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam

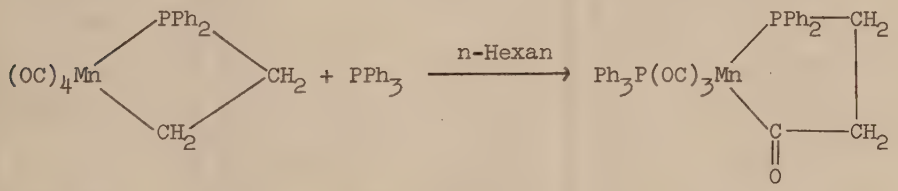
Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam auf die zwei Halogenfunktionen enthaltenden Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ führt zu einer reduktiven Cyclisierung unter Bildung der drei- bis sechsgliedrigen, P-haltigen Mangana- und Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4)[57].



(4)

Die Ausbeuten hängen vom Metall und in hohem Maße auch von der Ringgröße ab. Die fünfgliedrigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_3$ bzw. $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)}_3$ sind erwartungsgemäß besonders bevorzugt, dagegen fällt das Manganacyclopropan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$ in so geringen Mengen an, daß seine Charakterisierung bislang nur IR- und massenspektroskopisch gelang. Die farblosen, zum Teil unter Zersetzung (M = Mn: n = 2) sublimierbaren Metallacycloaliphaten $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4), deren Löslichkeit in unpolaren organischen Mitteln mit kleiner werdender Ringgliederzahl abnimmt, weisen bezüglich ihrer thermischen Stabilität und Schmelzpunkte charakteristische Unterschiede auf, welche

bei den Mangana- bzw. Rhenacyclopentanen eindeutig ein Maximum zeigen. Erstaunlich ist die Stabilität des Cyclopropans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$ mit dem in der Literatur noch sehr wenig beschriebenen M-P-C-Gerüst[29-31], das sich bezüglich seines chemischen Verhaltens von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2-4) erheblich unterscheidet. So läßt sich in die Mn-C-σ-Bindung des Dreirings kein CO einschieben. Dagegen zersetzt sich das Manganacyclobutan-Derivat $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_2}$ $>56^{\circ}C$, in Lösung schon bei $20^{\circ}C$ unter Insertion von CO. Setzt man einer Lösung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_2}$ in n-Hexan PPh_3 zu, so erhält man in glatter Reaktion unter Ringerweiterung das außerordentlich stabile, nur in polaren organischen Solventien lösliche, farblose cyclische Acylderivat $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CO}$.



(5)

Über systematische Einschiebungsreaktionen von CO und SO_2 in die M-C-σ-Bindungen von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) wird in Kap. 2 berichtet.

1.2.1. Diskussion der Massenspektren

Im Einklang mit den Stabilitätsverhältnissen stehen die Massenspektren der Manganacycloalkane (vgl. Tab. 5). $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$ besitzt den bei weitem intensivsten Molekülpeak, der als Fragmentpeak auch in den Spektren der Mangana-

Tab. 5. Massenspektren der Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_n$ (n = 1-4) bis m/e = 100; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C [m/e, Intensitäten in Klammern bezogen auf den Peak mit I = 100 %]

Fragment m/e	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
$[M]^+$	366 (34)		394 (14)	408 (2)
$[M - CO]^+$	338 (1)	352 (25)	366 (2)	380 (4)
$[M - 2\ CO]^+$	310 (4)	324 (5)	338 (16)	352 (4)
$[M - 3\ CO]^+$	282 (31)	296 (10)	310 (23)	324 (11)
$[M - 4\ CO]^+$	254 (100)	268 (29)	282 (99)	296 (100)
$[M - 4\ CO - C_2H_4]^+$		240 (100)	254 (100)	
$[M - 4\ CO - C_3H_6]^+$			240 (7)	254 (44)
$[M - 4\ CO - C_4H_8]^+$				240 (36)
$[Ph_2PCH_2]^+$	199 (57)		199 (37)	199 (29)
$[PPh_2]^+$	185 (4)	185 (53)	185 (23)	185 (44)
$[P(C_6H_4)_2]^+$	183 (10)	183 (45)	183 (27)	183 (71)
$[(C_6H_4)_2]^+$	152 (4)	152 (6)	152 (6)	152 (14)
$[MnPh]^+$	132 (75)	132 (3)	132 (39)	132 (22)
$[PhPCH]^+$	121 (35)		121 (20)	121 (22)
$[PhP]^+$	108 (4)	108 (11)	108 (9)	108 (38)

cyclopentan- und -hexan-Derivate $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_n$ (n = 3, 4) mit erstaunlicher Intensität auftritt. Das Abbauschema ist von der Ringgröße unabhängig. Vom Molekülpeak ausgehend findet zunächst sukzessive CO-Entbindung statt, hieran schließt sich die Fragmentierung des C-Gerüsts. Ähnliche Verhältnisse werden in den Massenspektren der Rhenacycloalkane

$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2-4) beobachtet.

Der monomere Aufbau des cyclischen Acylderivats $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CO}$ ergibt sich aus einem Felddesorptionsmassenspektrum.

1.2.2. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der Mangana- und Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) sind im

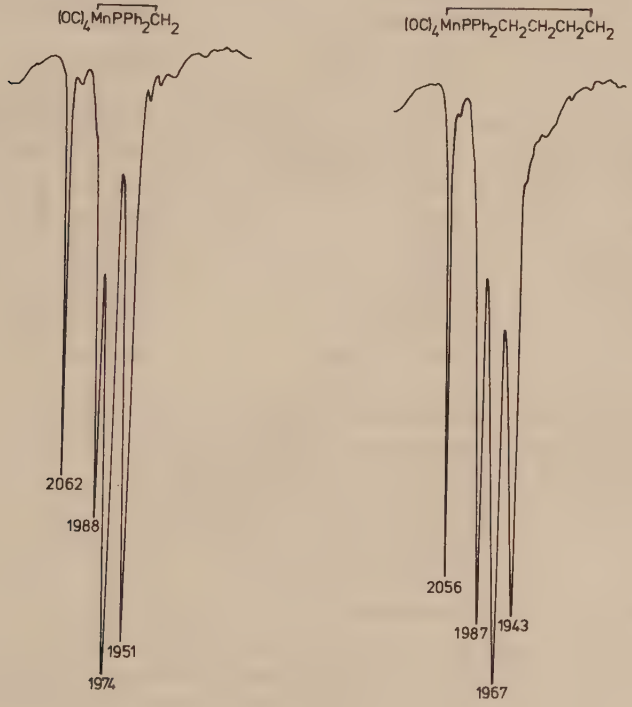


Abb. 3. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 1, 4) (in n-Hexan)

Tab. 6. ν(C≡O)-Schwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) (in n-Hexan) und des cyclischen Acylderivats $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CO}$ (in $CHCl_3$)

$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$	$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_2}$	$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$
2062 st	2058 m-st	2058 m-st
1988 st	1987 st	1987 st
1974 sst	1970 sst	1971 sst
1951 st-sst	1947 st-sst	1942 st-sst
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$	$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_2}$	$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_3}$
2056 m-st	2078 m	2078 m
1987 st	1989 st-sst	1990 st
1970 sst	1978 sst	1977 sst
1943 st-sst	1945 st-sst	1940 st
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_4}$	$Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CO}$	
2076 m	2008 s	
1992 st	1932 sst	
1973 sst	1912 sch	
1942 st		

5μ-Bereich durch je vier scharfe CO-Banden gekennzeichnet (vgl. Abb. 3 und Tab. 6). Mit zunehmender Ringgröße ist eine geringfügige langwellige Verschiebung von ν(C≡O) zu verzeichnen.

Das Auftreten von nur 3 Banden im Bereich terminaler CO-Valenzschwingungen (vgl. Tab. 6) und einer einzigen intensiven Absorption bei 1613 cm^{-1} (in $CHCl_3$), die typisch für an Mangan gebundene Acylgruppen ist[68], schließt die Bildung möglicher isomerer Verbindungen von $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CO}$ weitgehend aus.

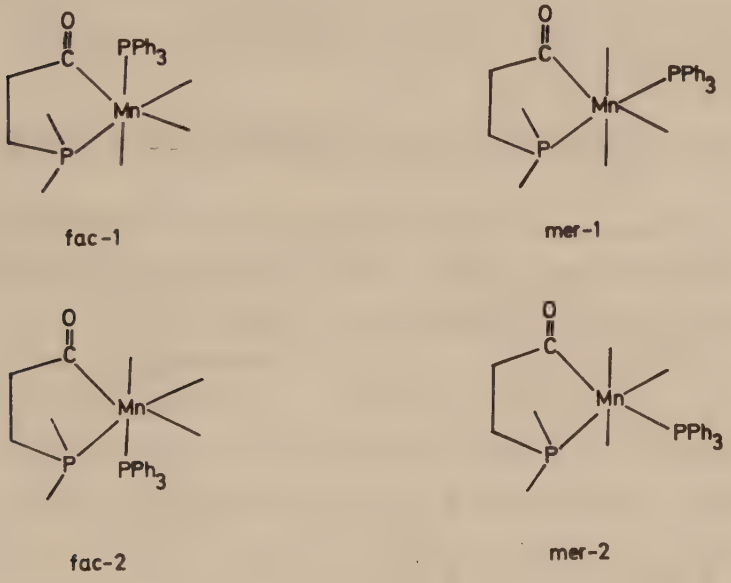


Abb. 4. Mögliche Isomere bei der Bildung von $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CO}$

Von den vier räumlichen Atomanordnungen (vgl. Abb. 4) sind die beiden facialen Möglichkeiten spiegelbildisomer und führen zu identischen IR-Spektren. Die meridionalen Isomere sollten je drei Carbonylabsorptionen etwa gleicher Intensität und zwei verschiedene $\nu(\geq C{=}O)$-Banden aufweisen. Frühere Studien[69,70] haben gezeigt, daß die Substitution von Penta-

carbonyl(methyl)mangan über eine Alkylwanderung zu einer cis-ständigen, bereits koordinierten CO-Gruppe erfolgt und der neu eintretende Ligand die ursprüngliche Lage der Methylgruppe einnimmt. Dies führt im vorliegenden Fall zu den Isomeren fac-1 oder fac-2 und steht in völligem Einklang mit dem beobachteten IR-Spektrum. Dennoch kann die Bildung einer meridionalen Spezies, welche die thermodynamisch günstigere Form darstellt[56], nicht völlig ausgeschlossen werden.

1.2.3. Diskussion der ^{1}H-, ^{13}C-$\{^{1}H\}$- und ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Infolge gegenseitiger und zusätzlicher ^{31}P-Kopplung sind die beiden Signale für die metall- und phosphorbenachbarten CH_2-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum der Cyclobutane $(OC)_4\overline{MPPh_2CH_2CH_2}$ (M = Mn, Re) zu je einem Dublett von Tripletts aufgespalten (vgl. Tab. 7). Die ^{31}P-Kopplung über drei Bindungen ist in Übereinstimmung mit Literaturbefunden[71] größer als die Kopplung $^{2}J_{PH}$ über zwei Bindungen hinweg (vgl. Abb. 5). Bei den Cyclopentan- und -hexan-Derivaten $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 3, 4) und bei der cyclischen Acylverbindung $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ sind die ^{1}H-NMR-Spektren wegen zu geringer Unterschiede in der chemischen Verschiebung der einzelnen CH_2-Protonen und den komplexen Kopplungsverhältnissen wenig aussagekräftig. Als geeigneteres Hilfsmittel erweist sich hier die ^{13}C-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektroskopie. Bemerkenswert ist eine deutliche Tieffeldverschiebung des durch ^{31}P-Kopplung als Dublett erscheinenden Signals der metallbenachbarten ^{13}C-Ringatome beim Übergang vom Cyclohexan- zum Cyclopentansystem (vgl. Tab. 8).

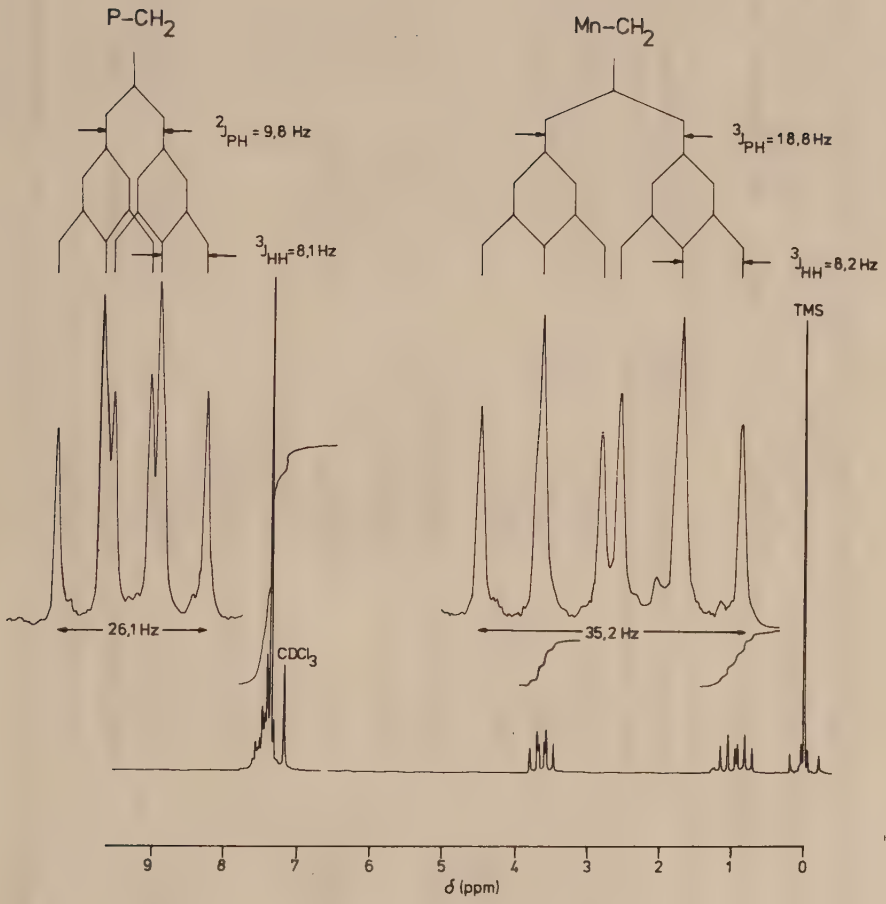


Abb. 5. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ mit Kopplungsschema

Tab. 7. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H-NMR-Spektren der Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und des cyclischen Acylderivats $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$	0,96 (d,t)	$MnCH_2CH_2$	$^3J_{HP} = 18,8$; $^3J_{HH} = 8,2$
	3,67 (d,t)	PCH_2CH_2	$^2J_{HP} = 9,8$; $^3J_{HH} = 8,1$
	7,33-7,85 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$	1,33-2,67 (m)	$PCH_2CH_2CH_2Mn$	
	7,27-7,79 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$	0,98 (t)	$MnCH_2CH_2$	$^3J_{HH} = 6,1$
	1,50-2,45 (m)	$PCH_2CH_2CH_2CH_2$	
	7,42-7,76 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$	0,94 (d,t)	$ReCH_2CH_2$	$^3J_{HP} = 23,5$; $^3J_{HH} = 7,9$
	4,27 (d,t)	PCH_2CH_2	$^2J_{HP} = 9,1$; $^3J_{HH} = 7,9$
	7,32-7,66 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 7.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2}$	1,36 (t)	$ReCH_2CH_2$	$^3J_{HH} = 7,2$
	1,76-2,65 (m)	$PCH_2CH_2CH_2$	
	7,29-7,73 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$	0,97 (t)	$ReCH_2CH_2$	$^3J_{HH} = 6,2$
	1,50-2,61 (m)	$PCH_2CH_2CH_2CH_2$	
	7,45-7,88 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$	2,35-2,73 (m)	CH_2CH_2	
	7,29-7,85 (m)	$P(C_6H_5)_2 + P(C_6H_5)_3$	

Tab. 8. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 3, 4) (int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$ [a)]	18,1 (s)	C$\underline{C}$C	
	31,0 (d)	Mn$\underline{C}$C	$^2J_{PC}$ = 15,2
	34,6 (d)	P$\underline{C}$C	J_{PC} = 29,1
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$ [b)]	1,9 (d)	Mn$\underline{C}$C	$^2J_{PC}$ = 15,1
	26,5 (s)	MnC$\underline{C}$	
	28,3 (d)	P$\underline{C}$C	J_{PC} = 25,1
	29,4 (d)	PC$\underline{C}$	$^2J_{PC}$ = 7,2

a) In C_6D_6 b) In $CDCl_3$

Die ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren weisen bei den fünfgliedrigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Mn, Re) im Vergleich zu den homologen Sechs- und Vierring-Derivaten eine deutliche Verschiebung nach tiefem Feld auf (vgl. Tab. 9). Diese Erscheinung findet man auch bei Alkenylverbindungen und Metall-Komplexen mit PPh_2-haltigen Chelatliganden[72,73]. Das Spektrum von $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ zeigt infolge gegenseitiger Kopplung der ^{31}P-Kerne zwei Dubletts (vgl. Tab. 9), wovon das bei tieferem Feld auftretende Signal auf den im Ringsystem befindlichen Phosphor zurückgeführt wird (vgl. Kap. "CO-Insertionen", S. 55).

Tab. 9. Chemische Verschiebungen δ [ppm] in den $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und des cyclischen Acylderivats $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CO}$ (in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$	32,3 (s)		
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$	84,2 (s)		
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$	44,8 (s)		
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$	8,3 (s)		
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2}$	36,6 (s)		
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$	11,3 (s)		
$Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$	66,1 (d)	PPh_3	$^2J_{PP}$ = 14,5
	95,2 (d)	PPh_2CH_2	$^2J_{PP}$ = 14,5

1.2.4. Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$

Bei $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ sind Phosphor und Rhenium bzw. Mangan in einen Cyclobutan- bzw. -pentanring eingebaut (vgl. Abbn. 6 und 7). Im Gegensatz zum Heteromanganacyclobutan $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$, dessen Struktur erst kürzlich bestimmt wurde[20], weicht der Rhenium-Vierring mit einem Interplanarwinkel von 25° wesentlich stärker von einer ebenen Anordnung ab und unterliegt einer erheblichen Ring-

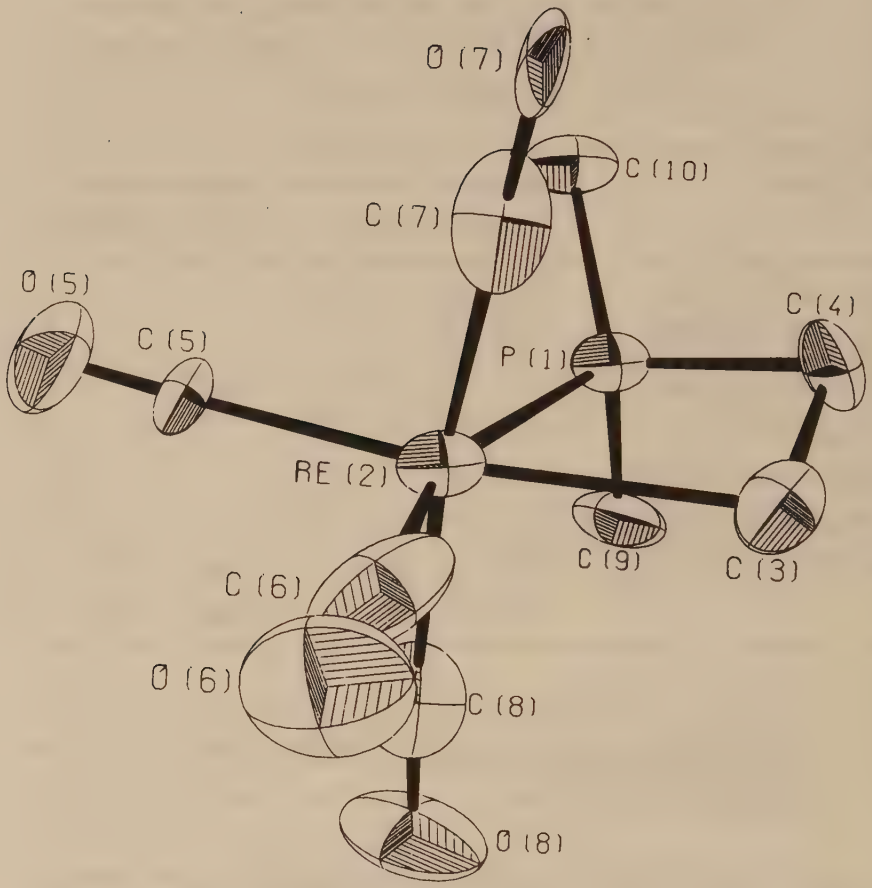


Abb. 6. ORTEP-Bild des Rhenacyclobutans $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

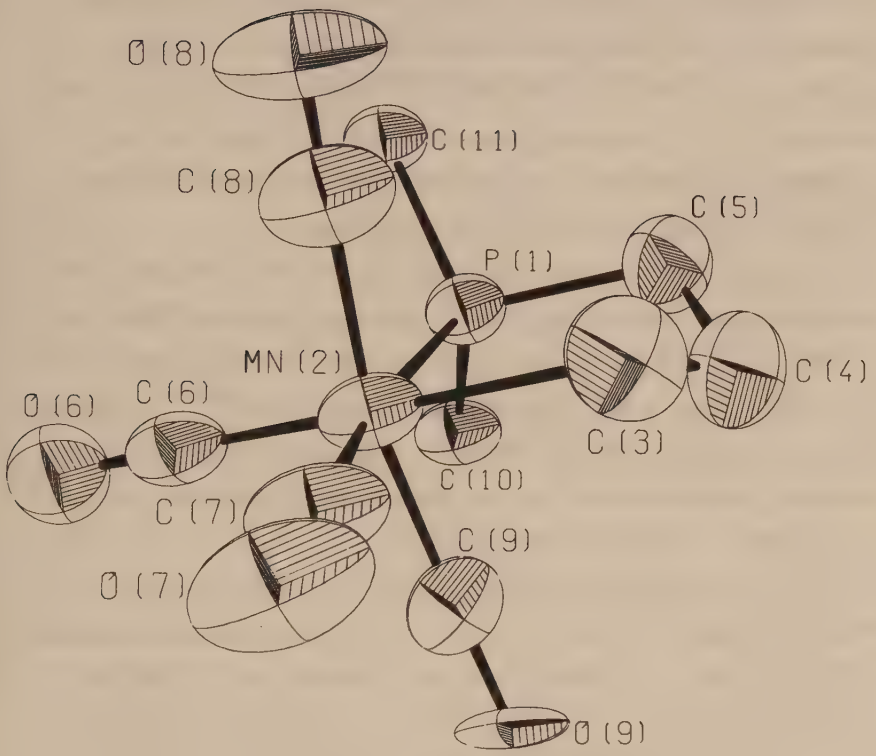


Abb. 7. ORTEP-Bild des Manganacyclopentans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

spannung, die sich vor allem im Winkel P(1)-Re(2)-C(3) dokumentiert (vgl. Tab. 10) und außerdem eine starke Verzerrung des Koordinationsoktaeders am Rhenium verursacht. Auch der Winkel Re(2)-P(1)-C(4) weicht deutlich mehr vom Tetraederwinkel ab, als dies bei den Ring-C-Atomen der Fall ist. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die größeren Atome Rhenium und Phosphor stärkere Winkeldeformationen hinnehmen als die kleineren C-Atome.

Während sich die Re(2)-P(1)-Distanz mit ca. 243 pm an der unteren Grenze bekannter, diesbezüglicher Bindungslängen befindet[74,75] und diejenigen zwischen Re(2) und C(3) bzw. P(1) und C(4) in der erwarteten Größenordnung liegen[76-78], ist die C(3)-C(4)-Bindung mit ca. 168 pm ungewöhnlich lang und mit Abständen zu vergleichen, wie sie sonst nur bei sterisch stark beanspruchten Molekülen vorkommen[79].

Der Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ liegt in einer "Briefumschlag-Konformation" vor, in der das Kohlenstoffatom C(4) 67 pm von der besten Ebene der anderen vier Ringatome entfernt liegt. Der Interplanarwinkel beträgt 48,7°. Die reaktive Mn(2)-C(3)-Bindung[80] ist deutlich länger als die Summe der Einfachbindungsradien (194 pm)[81] (vgl. Tab. 11).

Infolge von Ringspannung sind die Winkel Mn(2)-P(1)-C(5) und C(3)-Mn(2)-P(1) gegenüber den Koordinationspolyedern des Tetraeders bzw. Oktaeders mit 105,9 bzw. 81,7° deutlich verkleinert. Bei letzterem spielt auch der große Mn(2)-C(3)-Abstand eine erhebliche Rolle.

In $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ sind die trans-ständigen CO-Gruppen in charakteristischer Weise mit einem Winkel von 177,3 bzw. 166,6° in Richtung zu den Heterocycloaliphaten abgewinkelt.

Tab. 10. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 6; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
P(1)-Re(2)	242,8(3)	Re(2)-C(7)	197,9(13)
P(1)-C(4)	176,7(14)	Re(2)-C(8)	203,1(14)
P(1)-C(9)	180,6(12)	C(3)-C(4)	167,7(19)
P(1)-C(10)	182,8(11)	C(5)-O(5)	106,0(13)
Re(2)-C(3)	231,1(13)	C(6)-O(6)	120,9(17)
Re(2)-C(5)	192,2(13)	C(7)-O(7)	114,6(13)
Re(2)-C(6)	185,8(17)	C(8)-O(8)	113,2(15)

Winkel	Grad	Winkel	Grad
Re(2)-P(1)-C(4)	91,8(5)	C(3)-Re(2)-C(5)	168,4(5)
Re(2)-P(1)-C(9)	114,2(3)	C(3)-Re(2)-C(6)	93,9(6)
Re(2)-P(1)-C(10)	125,7(4)	C(3)-Re(2)-C(7)	81,7(6)
C(4)-P(1)-C(9)	106,8(6)	C(3)-Re(2)-C(8)	92,0(6)
C(4)-P(1)-C(10)	112,8(6)	C(5)-Re(2)-C(6)	97,5(6)
C(9)-P(1)-C(10)	104,0(5)	C(5)-Re(2)-C(7)	96,9(6)
P(1)-Re(2)-C(3)	66,5(3)	C(5)-Re(2)-C(8)	89,7(6)
P(1)-Re(2)-C(5)	102,2(4)	C(6)-Re(2)-C(7)	86,1(5)
P(1)-Re(2)-C(6)	160,1(5)	C(6)-Re(2)-C(8)	92,9(5)
P(1)-Re(2)-C(7)	93,9(4)	C(7)-Re(2)-C(8)	173,5(6)
P(1)-Re(2)-C(8)	84,8(3)	Re(2)-C(3)-C(4)	98,4(7)

Fortsetzung von Tab. 10

Winkel	Grad	Winkel	Grad
C(3)-C(4)-P(1)	98,0(7)	Re(2)-C(7)-O(7)	173,7(11)
Re(2)-C(5)-O(5)	177,3(11)	Re(2)-C(8)-O(8)	169,7(13)
Re(2)-C(6)-O(6)	177,4(15)		

Tab. 11. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 7; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
P(1)-Mn(2)	229,5(2)	C(3)-C(4)	155,9(17)
P(1)-C(5)	182,1(9)	C(4)-C(5)	152,7(12)
P(1)-C(10)	180,2(6)	C(6)-O(6)	115,2(10)
P(1)-C(11)	183,0(6)	C(7)-O(7)	113,7(9)
Mn(2)-C(3)	216,1(9)	C(8)-O(8)	115,1(10)
Mn(2)-C(6)	178,5(8)	C(9)-O(9)	116,6(9)
Mn(2)-C(7)	181,5(7)	C(9)-Mn(2)	179,0(7)
Mn(2)-C(8)	183,2(8)		

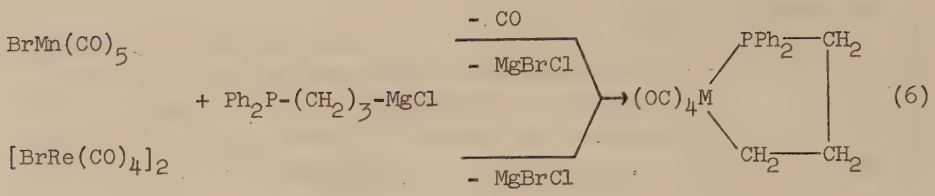
Winkel	Grad	Winkel	Grad
Mn(2)-P(1)-C(5)	105,9(3)	Mn(2)-P(1)-C(11)	119,8(2)
Mn(2)-P(1)-C(10)	115,7(2)	C(5)-P(1)-C(10)	106,3(4)

Fortsetzung von Tab. 11

Winkel	Grad	Winkel	Grad
C(5)-P(1)-C(11)	105,2(3)	C(6)-Mn(2)-C(8)	97,5(3)
C(10)-P(1)-C(11)	102,9(3)	C(6)-Mn(2)-C(9)	95,8(3)
P(1)-Mn(2)-C(3)	81,7(3)	C(7)-Mn(2)-C(8)	90,4(3)
P(1)-Mn(2)-C(6)	93,1(2)	C(7)-Mn(2)-C(9)	86,8(3)
P(1)-Mn(2)-C(7)	171,4(3)	C(8)-Mn(2)-C(9)	166,6(3)
P(1)-Mn(2)-C(8)	91,2(2)	Mn(2)-C(3)-C(4)	111,7(6)
P(1)-Mn(2)-C(9)	89,6(2)	C(3)-C(4)-C(5)	109,1(8)
C(3)-Mn(2)-C(6)	174,8(3)	C(4)-C(5)-P(1)	107,4(6)
C(3)-Mn(2)-C(7)	90,1(4)	Mn(2)-C(6)-O(6)	178,4(6)
C(3)-Mn(2)-C(8)	83,4(4)	Mn(2)-C(7)-O(7)	178,9(7)
C(3)-Mn(2)-C(9)	83,5(4)	Mn(2)-C(8)-O(8)	177,5(7)
C(6)-Mn(2)-C(7)	95,0(3)	Mn(2)-C(9)-O(9)	177,3(6)

1.3. Darstellung der Metallacyclopentane $(OC)_4\overline{MPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (M = Mn, Re) aus Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl und $BrMn(CO)_5$ bzw. $[BrRe(CO)_4]_2$

Bei fünfgliedrigen, P-haltigen Metallacyclen der VII. Nebengruppe läßt sich die beschriebene, über zwei Stufen (Substitution bzw. Addition von $BrMn(CO)_5$ und $[BrRe(CO)_4]_2$ mit Ph_2P-$(CH_2)_3$-Cl, anschließende Cycloeliminierung der Komplexe $(OC)_4MPPh_2(CH_2)_3Cl$ mit Natriumamalgam) verlaufende Synthese auch in einem einzigen Schritt durchführen[57,80].



(6)

M = Mn, Re

Die Einwirkung des bifunktionellen Alkylphosphans $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ auf die Carbonyl(halogeno)metall-Verbindungen $BrMn(CO)_5$ bzw. $[BrRe(CO)_4]_2$ liefert unter Substitution bzw. Addition und Eliminierung von MgBrCl die farblosen Metallacyclopentane $(OC)_4\overline{MPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (M = Mn, Re), deren Eigenschaften und spektroskopische Daten bereits in Kap. 1.2. diskutiert wurden. Um ß-Wasserstoff-Übertragung und andere Möglichkeiten eines Zerfalls zu verhindern, muß die Reaktion so geführt werden, daß der nukleophile Angriff des Phosphors und carbanionenartigen C-Atoms von $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ am betreffenden Metallatom praktisch gleichzeitig erfolgt. Da die Substitution eines CO-Moleküls in $BrRe(CO)_5$ zu hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erfordert und deshalb nicht zur Bildung eines Rhenacyclopentans führt, wurde dimeres $[BrRe(CO)_4]_2$ als Ausgangsverbindung verwendet, dessen Halogenbrücken sich bereits unter milden Bedingungen durch Liganden mit G-Donoreigenschaften spalten lassen[58]. Dennoch ließen sich im Vergleich zum Mangan nur äußerst unbefriedigende Ausbeuten an $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (<5%) erzielen.

Prinzipiell läßt sich die Grignard-Methode auch zur Darstellung sechsgliedriger Metallacyclen verwenden. Die Ausbeuten von $Ph_2P\text{-}(CH_2)_4\text{-}MgCl$ sind jedoch so unergiebig, daß

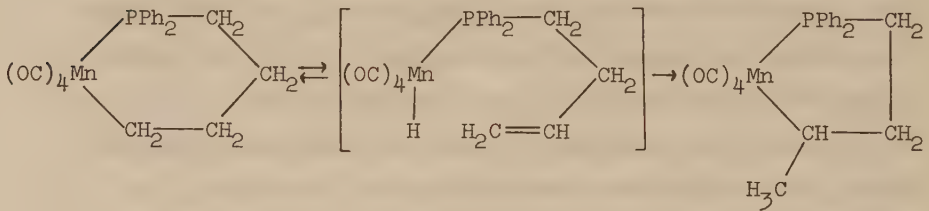
das Verfahren nicht weiter verfolgt wurde. Nachdem magnesiumorganische Derivate von $Ph_2P-(CH_2)_n-Cl$ (n = 1, 2) unzugänglich bzw. instabil[24] sind, ist die Darstellung von Metallacycloalkanen über Grignard-Verbindungen auf fünfgliedrige Systeme begrenzt.

1.4. Irreversible Ringkontraktion des Manganacyclohexans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ zum Cyclopentan-Derivat $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

Aliphatische Metall-Kohlenstoff-σ-Komplexe weisen bereits, beginnend mit einer Kettenlänge von zwei C-Atomen, infolge von Eliminierungsreaktionen hohe Instabilität auf[13,82]. Entscheidend hierfür ist, wie schon seit längerem bekannt[12,32], die Übertragung von Wasserstoff vom ß-Kohlenstoffatom des Alkylliganden auf das Metall, die zur Eliminierung eines Olefins und Bildung einer M-H-Bindung führt. Die Umkehrung dieser Reaktion, d.h. Alkylbildung durch Anlagerung von Olefinen an M-H-Bindungen, ist bei einer Reihe von katalytischen Reaktionen von größter Bedeutung[83-88].

Die ß-Wasserstoff-Übertragung setzt einen M-C-C-H-Diederwinkel von ca. 0° voraus, da hierbei eine geeignete Orbitalsymmetrie für die H-Wanderung vorliegt[13]. Einbau der aliphatischen Kohlenstoffkette in ein Ringsystem behindert aufgrund des Ausbleibens der freien Drehbarkeit des ß-C-Atoms die Bildung eines günstigen Übergangszustands für die H-Übertragung und erklärt damit die im Vergleich zu offenkettigen Systemen erhöhte Stabilität von Metallacyclen mit aliphatischem C-Gerüst. Dennoch spielt die ß-H-Übertragung auch bei Heterocyclen,

insbesondere beim Übergang zu höhergliedrigen Ringen mit gesteigerter, konformationsbedingter Mobilität[12], eine bedeutende Rolle. Bei der katalytischen Dimerisierung von substituierten Olefinen diskutierten R. R. Schrock et al.[36] kürzlich einen Mechanismus, bei dem als entscheidende Zwischenstufen Metallacyclopentane auftreten, welche ebenfalls über ß-Wasserstoff-Übertragung einer Ringkontraktion zu Metallacyclobutanen unterliegen und anschließend die dimerisierten Alkene abspalten. Ein indirekter Beweis für diesen bisher nur postulierten Mechanismus gelang mit der Ringverengung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ zum in 3-Stellung methylierten Cyclopentan-Derivat $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$[89].



Die irreversible Reaktion nach Gl.(7) erfolgt bei längerem Erwärmen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ in Lösung oder im Festzustand auf 100°C. Wie bei Zersetzungsreaktionen rein carbocyclischer Metallverbindungen[36,39] dürfte auch hier die Reaktion durch ß-H-Übertragung in $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$, die über einen hydridischen Alkenylkomplex als Zwischenstufe verläuft, eingeleitet werden. Der dafür erforderliche M-C-C-H-Diederwinkel von 0°[12,32] wird beim thermisch induzierten Konformationswechsel zweifelsohne ständig durchschritten. Anschließende intramolekulare Addition nach Markownikoff

führt zum Cyclopentan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$, während Anti-Markownikoff-Addition Rückbildung des sechsgliedrigen Edukts bewirkt. Eine Ringkontraktion unter primärer α-C-C-Spaltung, wie sie bei Metathesereaktionen diskutiert wird[40], läßt sich zwar nicht völlig ausschließen, ist aber unwahrscheinlich, zumal verschiedene Untersuchungen gezeigt haben, daß man ausgehend von Hydridoalkenylphosphan-[90] bzw. -azan-Komplexen[91] zu fünf- und sechsgliedrigen Ringgemischen gelangt.

Während das Massenspektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ (vgl. Tab. 12) mit geringen Unterschieden in der Intensitätsverteilung praktisch das identische Fragmentierungsschema von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ (vgl. Tab. 5) aufweist, äußert sich die Ringkontraktion im IR-Spektrum (vgl. Abb. 8), be-

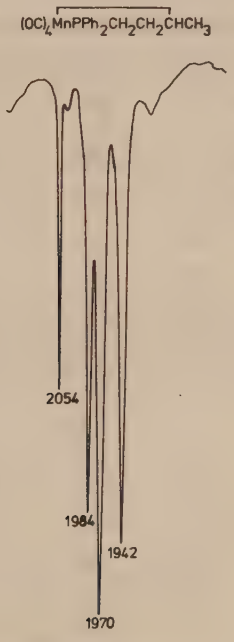


Abb. 8. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] im IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ (in n-Hexan)

dingt durch die erhöhte σ-Donorfähigkeiten des sekundären, metallbenachbarten, aliphatischen C-Atoms in einer Verschiebung der im 5μ-Bereich auftretenden C≡O-Valenzschwingungen im Vergleich zu den Manganacycloalkanen ohne Seitenkette $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 1-4) (vgl. Tab. 6) nach niedrigerer Energie.

Tab. 12. Massenspektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ bis m/e = 100 (I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %; Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle: 200°C)

Zuordnung	m/e	Intensität I
$[(OC)_4MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3]^+$	408	4
$[(OC)_3MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3]^+$	380	6
$[(OC)_2MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3]^+$	352	8
$[(OC)MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3]^+$	324	13
$[MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3]^+$	296	100
$[MnPPh_2CH_2]^+$	254	52
$[MnPPh_2]^+$	240	19
$[Ph_2PCH_2]^+$	199	32
$[PPh_2]^+$	185	24
$[P(C_6H_4)_2]^+$	183	40
$[(C_6H_4)_2]^+$	152	7
$[MnPh]^+$	132	31
$[PhPCH]^+$	121	22
$[PPh]^+$	108	16

1.4.1. Diskussion der ^{1}H-, ^{13}C-$\{^{1}H\}$- und ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Die Protonen der Methylgruppe von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 13) als signifikantes Dublett. CH_2- bzw. CH-Protonen des heterocyclischen Ringsystems führen infolge zu geringer Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und komplexer Kopplungsverhältnisse zu einem wenig charakteristischen, ausgedehnten Multiplett.

Tab. 13. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H-, ^{13}C-$\{^{1}H\}$- (in $CDCl_3$, int. Standard TMS) und ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
^{1}H-NMR	1,64 (d)	$CHC\underline{H}_3$	$^{3}J_{HH} = 7,1$
	1,71-3,11 (m)	$C\underline{H}C\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	7,25-7,75 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
^{13}C-$\{^{1}H\}$-NMR	27,6 (s)	$PC\underline{C}$	
	32,1 (d)	$P\underline{C}C$	$J_{PC} = 28,1$
	32,8 (s)	$C\underline{C}H_3$	
	40,1 (d)	PMnC	$^{2}J_{PC} = 13,7$
^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR	82,6 (s)		

Aussagekräftiger erweist sich das ^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 13). Wie beim Übergang von Cyclopentan zum Methylcyclopentan[92] bewirkt die CH_3-Gruppe eine Verschiebung der Signale für die α- und ß-ständigen ^{13}C-Kerne von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ im Vergleich zum nicht methylierten Fünfring $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (vgl. Tab. 8) um ca. 9 ppm nach tiefem Feld. Die Lage der Resonanz des P-benachbarten ^{13}C-Atoms wird durch Einführung der Methylgruppe dagegen nur unwesentlich beeinflußt.

Im ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum macht sich die Ringkontraktion in einer für Fünfringe im Vergleich zu Sechsringen charakteristischen Verschiebung des ^{31}P-Signals nach tiefem Feld[72] bemerkbar. Die Lage der ^{31}P-Resonanzen vom Manganacyclopentan mit (vgl. Tab. 13) und ohne (vgl. Tab. 9) CH_3-Seitengruppe sind direkt vergleichbar.

1.4.2. Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

Mit Interplanarwinkeln von 26 bzw. 60° weist das Manganacyclohexan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ eine verzerrte Sesselkonformation auf (vgl. Abb. 9). Mn(2) und C(5) weichen von der besten Ebene der anderen vier Ringatome um 64 bzw. 69 pm ab. In $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ befinden sich die Atome P(1), Mn(2), C(3) und C(5) sowie C(3)-C(5) in zwei Ebenen, die einen Interplanarwinkel von 43° bilden. Hieraus resultiert eine Briefumschlag-Konformation (vgl. Abb. 10). Das C(6)-Atom der Methylgruppe besetzt die äquatoriale Position und besitzt zu

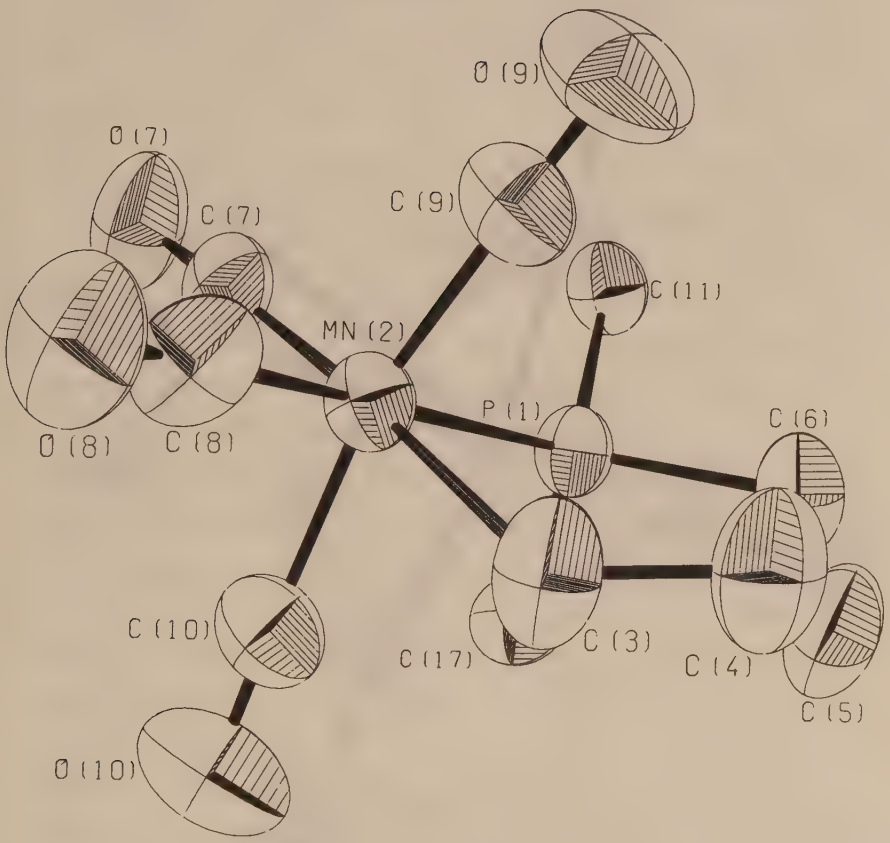


Abb. 9. ORTEP-Bild des Manganacyclohexans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

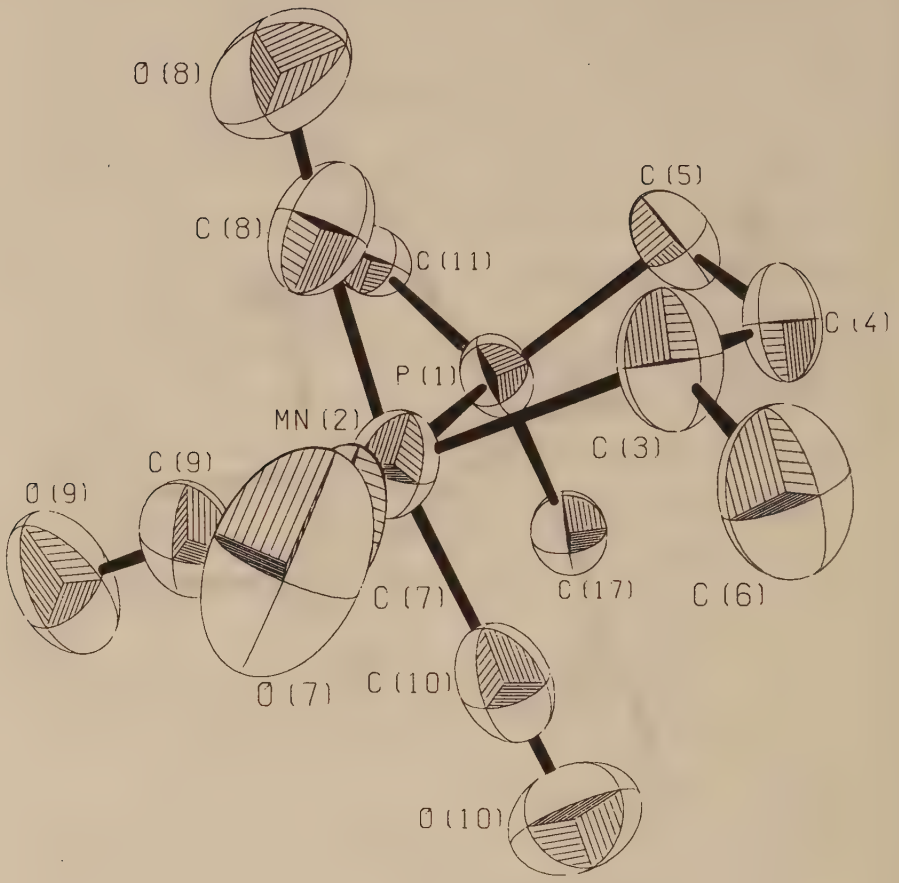


Abb. 10. ORTEP-Bild des Manganacyclopentan-Derivats $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

der aus C(3)-C(5) definierten Ebene einen Abstand von 26 pm.

Während die Mn-P-Bindungen in $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ etwa gleich lang sind (vgl. Tabn. 14 und 15) und im Bereich vergleichbarer anderer Heterocyclen gefunden werden[20,89,93], gehören die Mn(2)-C(3)-Distanzen zu den längsten in Manganacycloalkanen bisher festgestellten Bindungen[20]. In Übereinstimmung damit beobachtet man eine erhöhte Reaktivität hinsichtlich von Einschiebungsreaktionen mit Kohlenoxid bzw. Schwefeldioxid[93] (vgl. Kap. 2.1 und 2.2).

In $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ stimmen die Bindungswinkel an den aliphatischen C-Atomen etwa mit dem Tetraederwinkel überein; infolge des größeren Ringes sind sie in $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ hingegen deutlich aufgeweitet. Dies gilt in besonderem Maß für den Winkel Mn(2)-C(3)-C(4) (122°), der zusammen mit dem Mn(2)-C(3)-Abstand darauf hinweist, daß hier die Stabilitätsgrenze von P-haltigen, chalkogenfreien Manganacycloalkanen erreicht sein dürfte[20]. Vergleicht man diese Daten mit den entsprechenden Werten des Fünfrings $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$[57,80], so fällt auf, daß diese mit zunehmender Ringgröße schneller ansteigen als dies bei den chalkogenhaltigen Manganacycloalkanen, in denen die Stabilitätsgrenze erst beim Siebenring erreicht wird[20], der Fall ist. Bei dem in C(3)-Stellung eine Methylgruppe tragenden Fünfring $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ befindet sich zwar der Mn(2)-C(3)-C(4)-Winkel in ähnlicher Größenordnung wie in $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$[57,80] (vgl. Tab. 11), die Mn(2)-C(3)-Bindung erreicht jedoch den bisher größten, diesbezüglich festgestellten Abstand.

Die in $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

jeweils trans-ständigen CO-Gruppen neigen sich wie in anderen cyclischen Systemen mit Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen[93-95] zum an das Metall σ-gebundenen Kohlenstoffatom hin und bilden miteinander einen Winkel von 170 bzw. 166°.

Tab. 14. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 9; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
P(1)-Mn(2)	230,3(2)	Mn(2)-C(7)	179,9(9)
Mn(2)-C(3)	222,2(10)	Mn(2)-C(8)	182,8(9)
C(3)-C(4)	149,6(16)	Mn(2)-C(9)	181,6(9)
C(4)-C(5)	148,9(18)	Mn(2)-C(10)	184,8(10)
C(5)-C(6)	152,2(15)	C(7)-O(7)	116,0(11)
C(6)-P(1)	182,8(9)	C(8)-O(8)	111,4(11)
P(1)-C(11)	183,3(8)	C(9)-O(9)	114,4(11)
P(1)-C(17)	182,1(9)	C(10)-O(10)	112,6(12)
Winkel	**Grad**	**Winkel**	**Grad**
C(6)-P(1)-Mn(2)	114,2(3)	Mn(2)-P(1)-C(11)	119,1(2)
P(1)-Mn(2)-C(3)	90,8(2)	Mn(2)-P(1)-C(17)	114,8(2)
Mn(2)-C(3)-C(4)	121,9(7)	C(6)-P(1)-C(11)	100,5(4)
C(3)-C(4)-C(5)	115,0(11)	C(6)-P(1)-C(17)	106,0(4)
C(4)-C(5)-C(6)	115,5(9)	C(11)-P(1)-C(17)	100,2(3)

Fortsetzung von Tab. 14

Winkel	Grad	Winkel	Grad
P(1)-Mn(2)-C(7)	92,6(2)	C(7)-Mn(2)-C(9)	99,9(4)
P(1)-Mn(2)-C(8)	175,6(3)	C(7)-Mn(2)-C(10)	95,2(4)
P(1)-Mn(2)-C(9)	87,4(2)	C(8)-Mn(2)-C(9)	90,7(4)
P(1)-Mn(2)-C(10)	89,7(3)	C(8)-Mn(2)-C(10)	91,0(4)
C(3)-Mn(2)-C(7)	175,7(4)	C(9)-Mn(2)-C(10)	164,8(4)
C(3)-Mn(2)-C(8)	85,0(4)	Mn(2)-C(7)-O(7)	177,7(8)
C(3)-Mn(2)-C(9)	82,9(5)	Mn(2)-C(8)-O(8)	177,5(8)
C(3)-Mn(2)-C(10)	82,2(4)	Mn(2)-C(9)-O(9)	178,0(7)
C(7)-Mn(2)-C(8)	91,7(3)	Mn(2)-C(10)-O(10)	177,0(9)

Tab. 15. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1c; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
P(1)-Mn(2)	228,0(2)	P(1)-C(17)	179,0(8)
Mn(2)-C(3)	223,7(9)	Mn(2)-C(7)	179,9(9)
C(3)-C(4)	150,5(13)	Mn(2)-C(8)	179,5(10)
C(4)-C(5)	152,5(11)	Mn(2)-C(9)	180,6(9)
C(6)-P(1)	179,7(9)	Mn(2)-C(10)	182,2(11)
P(1)-C(11)	181,4(7)	C(3)-C(6)	151,2(14)

Fortsetzung von Tab. 15

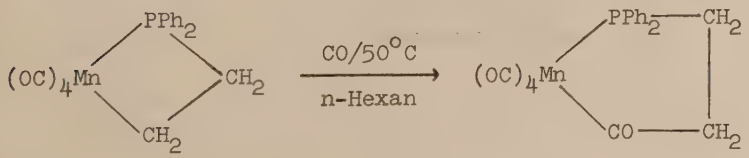
Bindung	pm	Bindung	pm
C(7)-O(7)	115,0(8)	C(9)-O(9)	113,1(9)
C(8)-O(8)	114,4(10)	C(10)-O(10)	114,9(10)
Winkel	**Grad**	**Winkel**	**Grad**
C(5)-P(1)-Mn(2)	104,2(3)	C(3)-Mn(2)-C(8)	83,9(5)
P(1)-Mn(2)-C(3)	82,2(3)	C(3)-Mn(2)-C(9)	177,2(3)
Mn(2)-C(3)-C(4)	112,1(6)	C(3)-Mn(2)-C(10)	85,9(4)
C(3)-C(4)-C(5)	112,4(8)	C(7)-Mn(2)-C(8)	89,4(4)
C(4)-C(5)-P(1)	106,1(6)	C(7)-Mn(2)-C(9)	94,6(4)
Mn(2)-P(1)-C(11)	120,7(3)	C(7)-Mn(2)-C(10)	91,4(4)
Mn(2)-P(1)-C(17)	116,3(2)	C(8)-Mn(2)-C(9)	96,0(4)
C(5)-P(1)-C(11)	105,9(4)	C(8)-Mn(2)-C(10)	169,7(4)
C(5)-P(1)-C(17)	106,3(5)	C(9)-Mn(2)-C(10)	94,1(4)
C(11)-P(1)-C(17)	102,4(3)	Mn(2)-C(3)-C(6)	114,7(8)
P(1)-Mn(2)-C(7)	170,3(3)	C(4)-C(3)-C(6)	109,5(10)
P(1)-Mn(2)-C(8)	88,2(3)	Mn(2)-C(7)-O(7)	176,8(10)
P(1)-Mn(2)-C(9)	95,0(2)	Mn(2)-C(8)-O(8)	176,3(9)
P(1)-Mn(2)-C(10)	89,3(3)	Mn(2)-C(9)-O(9)	179,6(8)
C(3)-Mn(2)-C(7)	88,2(4)	Mn(2)-C(10)-O(10)	178,7(9)

2. Kohlenoxid- und Schwefeldioxid-Einschiebungsreaktionen in die M-C-σ-Bindung von Mangana- und Rhenacycloalkanen

2.1. Einwirkung von Kohlenoxid auf die Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

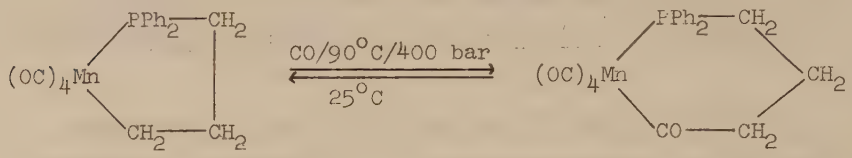
Charakteristisch für die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung nahezu aller Übergangselemente ist die Insertion von Kohlenmonoxid[43,96]. Die große Bedeutung dieser Reaktion beruht auf ihrer technischen Anwendbarkeit z.B. bei der Hydroformylierung von Olefinen[49] oder beim Fischer-Tropsch-Verfahren[52]. Bei Metallacycloalkanen sind solche CO-Einschiebungsreaktionen noch weitgehend unbekannt[55,56]; Einfluß von Ringgröße und Substituenten auf die Reaktivität erscheinen von besonderem Interesse.

Während die Umsetzung von CO mit PPh_3-substituierten Tetracarbonyl(methyl)mangan nur unter erschwerten Bedingungen verläuft[97], zersetzt sich der viergliedrige Manganacycloaliphat $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ vermutlich infolge erhöhter Ringspannung bereits bei Raumtemperatur in Lösung zu CO-ärmeren Nebenprodukten und dem Cyclopentanon-Derivat $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$. Letzteres erhält man, im Gegensatz zum sauerstoffhaltigen Manganacyclobutan $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$, welches unter CO-Druck zur Ringöffnung neigt[20], gezielt beim Einleiten von Kohlenmonoxid in eine n-Hexan-Lösung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$[93].



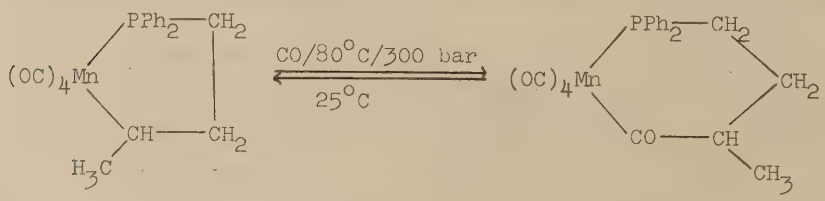
(8)

Verschärfte Bedingungen führen auch zur Spaltung der Mn-C-Bindung im Manganacyclopentan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ mit CO unter Bildung eines sechsgliedrigen Manganacyclohexanons:



(9)

Die Reaktion gemäß Gl.(9) verläuft allerdings reversibel; bereits in Lösung bei Raumtemperatur, schneller beim Erwärmen auf 50°C, tritt Decarbonylierung zum fünfgliedrigen Edukt ein. Beim Manganacyclopentanon $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ gelingt eine CO-Abspaltung selbst nicht bei mehrstündigem Erhitzen in Toluol. Entsprechende CO-Insertionen wurden beim Manganacyclohexan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ nicht durchgeführt, da dieses, wie in Kap. 1.4. gezeigt wurde, bei thermischer Belastung zur Ringkontraktion neigt. Die Mn-C-σ-Bindung des hierbei gebildeten, ringverengten, in 3-Stellung methylierten Cyclopentan-Derivats $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ erweist sich in Übereinstimmung mit dem im Vergleich zur unsubstituierten Spezies $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ deutlich verlängerten Mn(2)-C(3)-Abstand (vgl. Tabn. 15 und 11) als reaktiver: Die gleichfalls reversible CO-Insertion führt unter merklich milderen Bedingungen zum Cyclohexanon $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$.



(10)

Die erhöhte Reaktivität des substituierten Fünfrings läßt sich eindeutig mit dem bereits früher bei σ-Alkylkomplexen nachgewiesenen Alkylwanderungs-Mechanismus[48] erklären. Die CO-Insertion wird danach kinetisch von der Spaltung der M-C-σ-Bindung gesteuert und die wandernde Gruppe verschiebt sich um so leichter, je höher substituiert das metallgebundene C-Atom des Alkylrestes ist ($CH_3 < C_2H_5 < i\text{-}C_3H_7$)[98].

Da die Öffnung der Metall-Kohlenstoff-Bindung bei der Carbonylierung der entscheidende Schritt ist und, wie thermochemisch gemessene Dissoziationsenergien von $CH_3Mn(CO)_5$ bzw. $CH_3Re(CO)_5$ und anderen Übergangsmetall-Komplexen zeigen[43,99], die M-C-Bindung beim Übergang von 3d- zu 5d-Elementen stärker wird, ist es verständlich, weshalb sich die Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2-4) selbst bei 100°C und 800 bar einer CO-Insertion widersetzen. Diese gelingt nur, wie kürzlich gezeigt wurde, mit Unterstützung einer Lewis-Säure[21,100].

Die farblosen, cyclischen Acylderivate $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ lösen sich nur in polaren organischen Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen. Der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt zeigt beim Fünfring erwartungsgemäß ein Maximum.

Im Massenspektrum sind die Manganacycloalkanone durch einen wenig intensiven Molekülpeak ausgezeichnet. Nach Eliminierung einer CO-Gruppe beobachtet man das bekannte Fragmentierungsschema der Edukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2, 3) (vgl. Tab. 5) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ (vgl. Tab. 12).

2.1.1. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ sind im Bereich terminaler CO-Valenzschwingungen durch je vier scharfe Absorptionen charakterisiert, welche gegenüber denjenigen der Edukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_n$ (n = 2, 3) bzw. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben sind (vgl. Abb. 11 und Tab. 16). Beim Übergang vom Manganacyclopentanon- zu den

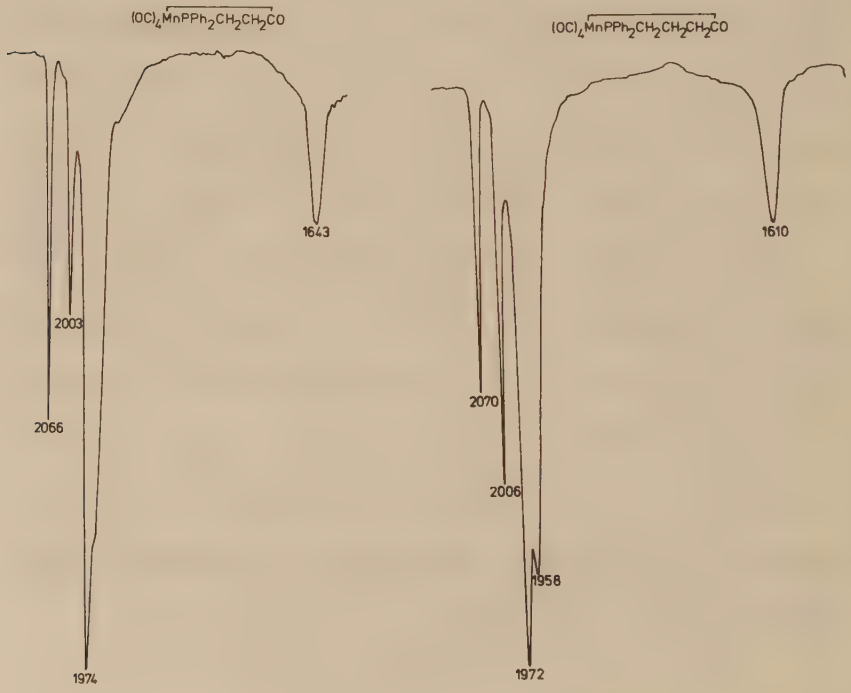


Abb. 11. IR-Spektren der Manganacycloalkanone $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ (n = 2, 3) (in CCl_4) im Bereich von 1600-2200 cm^{-1}

Tab. 16. ν(C≡O)- und ν(>C=O)-Schwingungen in den IR-Spektren [cm^{-1}] von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ (in CCl_4)

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$	2066 m-st	ν(C≡O)
	2003 m	
	1974 sst	
	1965 sch	
	1643 m	ν(>C=O)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$	2070 m	ν(C≡O)
	2006 m-st	
	1972 sst	
	1958 st	
	1610 m	ν(>C=O)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$	2070 m	ν(C≡O)
	2004 st	
	1971 sst	
	1956 st-sst	
	1610 m	ν(>C=O)

-hexanon-Spezies beobachtet man eine Verschiebung von ν(>C=O) nach niedrigeren Frequenzen.

2.1.2. Diskussion der ^{1}H- und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren

Die Einschiebung von Kohlenoxid bewirkt im ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$

Tab. 17 Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- ($CDCl_3$, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren ($CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$

	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$			
^{1}H-NMR	2,35-2,72 (m)	CH_2CH_2	
	7,31-7,78 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
^{31}P-{^{1}H}-NMR	82,5 (s)		
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$			
^{1}H-NMR	1,72-2,73 (m)	$CH_2CH_2CH_2$	
	7,27-7,68 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
^{31}P-{^{1}H}-NMR	44,6 (s)[a]		
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$			
^{1}H-NMR	0,93 (d)	$CHCH_3$	$^3J_{HH}$ = 6,6
	1,51-2,98 (m)	$CHCH_2CH_2$	
	7,44-7,81 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
^{31}P-{^{1}H}-NMR	46,6 (s)[a]		

[a] bei -10°C

infolge geringerer Elektronendichte eine Tieffeld-Verschiebung der Signale der ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen und führt auch beim Cyclopentanon-Derivat mit

nur zwei CH_2-Gruppen zu einem komplexen Multiplett (vgl. Tab. 17). Die Protonen der Methylgruppe von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ beobachtet man als charakteristisches Dublett, welches durch die elektronenziehende Wirkung der CO-Gruppe im Vergleich zur Ausgangsverbindung $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ bei tieferem Feld zu erwarten wäre. Die tatsächlich beobachtete Hochfeldverschiebung (vgl. Tab. 17) läßt sich vermutlich mit einem magnetischen Anisotropie-Effekt der CO-Gruppe erklären.

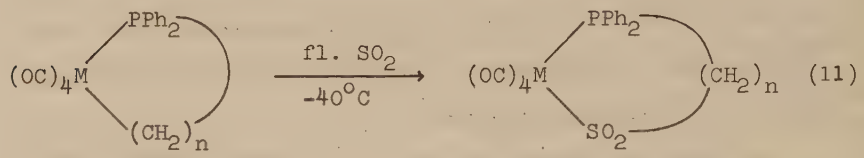
Die Lage der Signale in den ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren ist bei den Cyclohexanon-Ringen mit und ohne CH_3-Seitengruppe nahezu identisch, unterscheidet sich aber in einer erheblichen Hochfeldverschiebung vom Cyclopentanon $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ (vgl. Tab. 17). Die Kenntnis der ^{31}P-Resonanz des fünfgliedrigen Acylderivats erlaubt auch eine eindeutige Zuordnung der Signale im Spektrum von $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ (vgl. Kap. 1.2.3).

2.2. Insertion von SO_2 in die M-C-σ-Bindung der Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

Neben anderen Synthese-Möglichkeiten[45,101] eignet sich die Einschiebung von SO_2 in die Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindung in zahlreichen Fällen zur Darstellung von Sulfinato-Komplexen[44]. Über den elektrophilen Angriff der reaktiven SO_2-Gruppe liegen umfangreiche Untersuchungen vor; in zusammenfassenden Artikeln wurde hierüber von Kitching und Fong[102], Wojcicki[44] und Lindner[45] berichtet. Nur wenige

diesbezügliche Insertionen sind an Metallacycloalkanen bekannt[53,54].

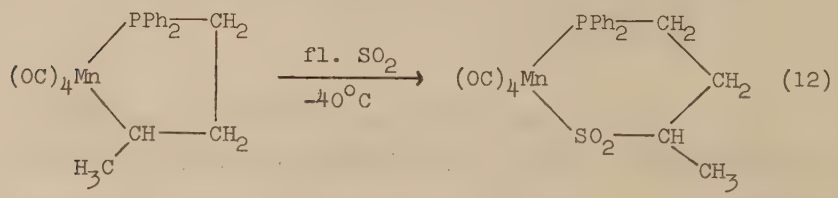
Die Mangana- und Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) reagieren bereits bei -40°C mit flüssigem SO_2 unter Bildung ringerweiterter Sulfinato-Komplexe.



(11)

M = Mn, Re; n = 2-4

Mit Ausnahme von thermisch labilem $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ verläuft die Reaktion gemäß Gl.(11) bei den vier- bis sechsgliedrigen Heterocyclen nahezu quantitativ. Der durch Ringkontraktion aus dem Cyclohexan-Derivat dargestellte, in 3-Stellung methylierte Fünfring $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ reagiert ebenfalls unter vollständiger Umsetzung; auf einen Reinigungsschritt kann hier verzichtet werden.



(12)

Die farblosen, cyclischen Sulfinato-Komplexe $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ lösen sich nur in polareren organischen Solventien, wie chlorierten

Kohlenwasserstoffen, die Rheniumverbindungen weisen hierin eine geringfügig höhere Löslichkeit auf. Mit steigender Ringgröße nehmen die Schmelz- und Zersetzungspunkte ab.

Der monomere Aufbau der SO_2-Insertionsprodukte wird infolge geringer Flüchtigkeit durch Felddesorptions-Massenspektren bewiesen.

2.2.1. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren (vgl. Abb. 12 und Tab. 18) der SO_2-haltigen Komplexe $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ sind im 5μ-Bereich durch je vier scharfe CO-Banden gekennzeichnet, die gegenüber den Ausgangsverbindungen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (vgl. Tab. 6) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ (vgl. Abb. 8) erwartungsgemäß nach höheren Frequenzen verschoben sind.

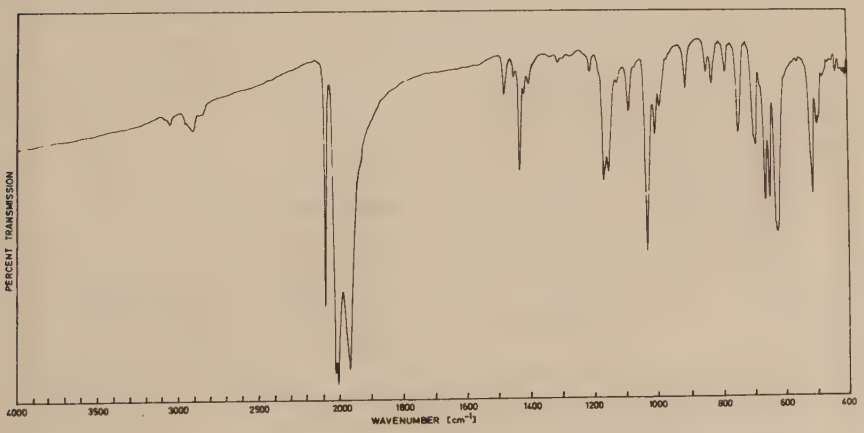


Abb. 12. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4SO_2}$ (in KBr) im Bereich von 400-4000 cm^{-1}

Tab. 18. $\nu(C\equiv O)$-, $\nu_{as}(SO_2)$- und $\nu_s(SO_2)$-Valenzschwingungen in den IR-Spektren [cm^{-1}] von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_2)SO_2}$

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2SO_2}$	2098 m	$\nu(C\equiv O)^{a)}$
	2033 st	
	2018 sst	
	1993 st	
	1193 m	$\nu_{as}(SO_2)^{b)}$
	1050 m	$\nu_s(SO_2)^{b)}$
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	2095 m	$\nu(C\equiv O)^{c)}$
	2040 st	
	2003 sst	
	1991 st	
	1183 m	$\nu_{as}(SO_2)^{b)}$
	1040 m	$\nu_s(SO_2)^{b)}$
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$	2095 st	$\nu(C\equiv O)^{c)}$
	2038 st	
	2002 sst	
	1989 st	
	1175 m	$\nu_{as}(SO_2)^{b)}$
	1040 m	$\nu_s(SO_2)^{b)}$

a) $CHCl_3$ b) KBr c) CH_2Cl_2/CCl_4 1:1

Fortsetzung von Tab. 18

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	2095 m	$\nu(C\equiv O)^{c)}$
	2036 st	
	2004 sst	
	1990 st	
	1165 m	$\nu_{as}(SO_2)^{b)}$
	1038 m	$\nu_{s}(SO_2)^{b)}$
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2SO_2}$	2114 m	$\nu(C\equiv O)^{a)}$
	2031 sch	
	2019 sst	
	1991 st	
	1185 m	$\nu_{as}(SO_2)^{b)}$
	1054 m	$\nu_{s}(SO_2)^{b)}$
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	2110 m	$\nu(C\equiv O)^{d)}$
	2041 st	
	2004 sst	
	1986 st	
	1180 m	$\nu_{as}(SO_2)^{b)}$
	1043 m	$\nu_{s}(SO_2)^{b)}$
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	2112 m	$\nu(C\equiv O)^{d)}$
	2044 st	
	2004 sst	
	1981 st	
	1172 m	$\nu_{as}(SO_2)^{b)}$
	1040 m	$\nu_{s}(SO_2)^{b)}$

a) $CHCl_3$ b) KBr c) CH_2Cl_2/CCl_4 1:1 d) CCl_4

Mit zunehmender Ringgröße erscheinen sowohl die energieärmsten CO-Banden als auch die im typischen Sulfinato-S-Bereich liegenden Absorptionen der antisymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingungen bei niedrigeren Frequenzen. Die Methylgruppe in $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ übt auf die Lage dieser Schwingungen im Vergleich zur unsubstituierten Spezies nur geringen Einfluß aus.

2.2.2. Diskussion der ^1H-, ^{13}C-{^1H}- und ^{31}P-{^1H}-NMR-Spektren

Durch die Einführung der elektronenziehenden SO_2-Gruppe erfahren die Signale ursprünglich metallbenachbarter CH_2-Protonen im ^1H-NMR-Spektrum eine deutliche Verschiebung nach tiefem Feld (vgl. Tab. 19). Das ebenfalls im Vergleich zum Edukt bei tieferem Feld erwartete Dublett für die Methylprotonen im Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ beobachtet man tatsächlich, wie im Fall der cyclischen Acylverbindung $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ (vgl. Kap. 2.1.2), hochfeldverschoben. Auch hier läßt sich dieses Verhalten vermutlich mit einem Anisotropie-Effekt der SO_2-Gruppe erklären.

In den ^{13}C-{^1H}-NMR-Spektren der fünf- und sechsgliedrigen, SO_2-haltigen Mangan-Komplexe (vgl. Tab. 20) erscheint bei ca. 60-75 ppm jeweils ein charakteristisches Singulett, das eindeutig dem schwefelbenachbarten ^{13}C-Atom zugeordnet werden kann. Die Methylgruppe in $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ bedingt, getrennt von den übrigen Ringatomen, ein Singulett bei höchstem Feld und bewirkt, wie beim Methylcyclohexan[92], eine Tieffeldverschiebung für die Resonanzen der α- und ß-ständigen ^{13}C-Kerne im Vergleich zur unsubstituierten Spezies.

Tab. 19. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H-NMR-Spektren der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2SO_2}$	3,03 (m)	PCH_2	
	3,36 (m)	SO_2CH_2	
	7,37-7,74 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	2,10-2,74 (m)	PCH_2CH_2	
	2,96 (m)	SO_2CH_2	
	7,35-7,82 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$	1,24 (d)	$CHCH_3$	$^3J_{HH}$ = 6,6
	1,52-3,06 (m)	$CHCH_2CH_2$	
	7,36-7,87 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 19

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	1,36-2,20 (m)	$CH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_2$	
	3,03-3,71 (m)	SO_2CH_2 und PCH_2	
	7,39-7,69 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2SO_2}$	2,81 (d,t)	PCH_2	$^3J_{HH} = 7,1$; $^2J_{HP} = 7,2$
	3,33 (t)	SO_2CH_2	$^3J_{HH} = 6,3$
	7,33-7,66 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	1,98-2,82 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	3,02 (m)	SO_2CH_2	
	7,39-7,76 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	1,34-2,18 (m)	$CH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_2$	
	3,06-3,74 (m)	SO_2CH_2 und PCH_2	
	7,40-7,78 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

In den ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (vgl. Tab. 21) treten die Signale von Insertionsprodukten mit gerader Anzahl von Ringatomen wie bei Pt-Komplexen mit PPh_2-haltigen Chelatliganden[103] gegenüber den ungeradzahligen bei höherem Feld auf. Die Lage der Resonanzen der sechsgliedrigen Manganverbindungen mit und ohne CH_3-Seitenkette ist nahezu identisch.

Tab. 20. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{13}C-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	19,6 (s) PC$\underline{C}$	
	27,6 (d) P$\underline{C}$C	J_{PC} = 23,9
	64,9 (s) S$\underline{C}$C	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$	12,1 (s) C$\underline{C}H_3$	
	27,2 (s) PC$\underline{C}$	
	27,8 (d) P$\underline{C}$C	J_{PC} = 23,7
	66,7 (s) S$\underline{C}$C	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	21,9 (s) PC$\underline{C}$	
	25,9 (d) P$\underline{C}$C	J_{PC} = 26,2
	29,8 (s) SC$\underline{C}$	
	74,6 (s) S$\underline{C}$C	

Tab. 21. Chemische Verschiebungen δ [ppm] in den $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren ($CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$

Verbindung	Chemische Verschiebungen
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2SO_2}$	88,7 (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	30,8 (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$	28,4 (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	45,8 (s)
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2SO_2}$	34,3 (s)
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	-12,7 (s)
$(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$	7,1 (s)

2.2.3. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$

Mit Interplanarwinkeln von 118,3° und 151,8° besitzt $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$ eine verzerrte Sesselform (vgl. Abbn. 13 und 14). Die SO_2-Gruppe erschwert durch ihre π-Akzeptoreigenschaften das Rückbindungsvermögen anderer koordinierter Liganden, was sich in einer Vergrößerung des Mn(2)-P(3)- und Mn(2)-C(10)-Abstandes (vgl. Tab. 22) im Vergleich zur Ausgangsverbindung $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (vgl. Tab. 11) äußert. Die Mn(2)-S(1)- und S(1)-C(6)-Bindungslängen stimmen mit der Summe der Kovalenzradien[81] überein. Etwas länger als beim Schwefeldioxid[104] und gut vergleichbar mit einigen bei offenkettigen, eisenhaltigen Sulfinato-S-Komplexen gefundenen Werten[105-107], sind die S(1)-O(7)- bzw. S(1)-O(8)-Distanzen.

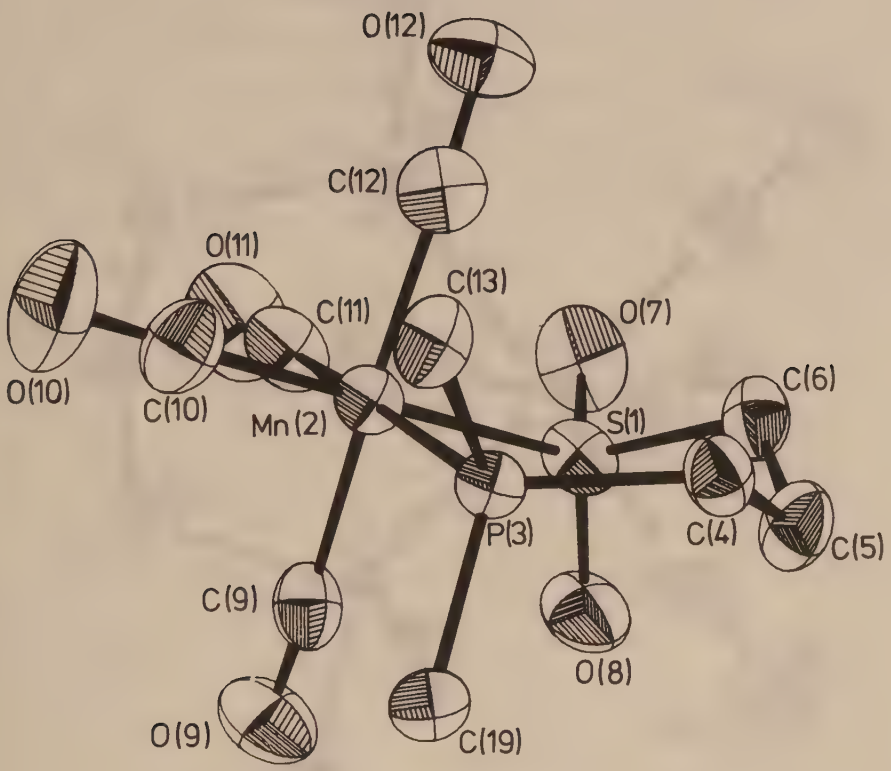


Abb. 13. ORTEP-Bild des cyclischen Sulfinato-Komplexes $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

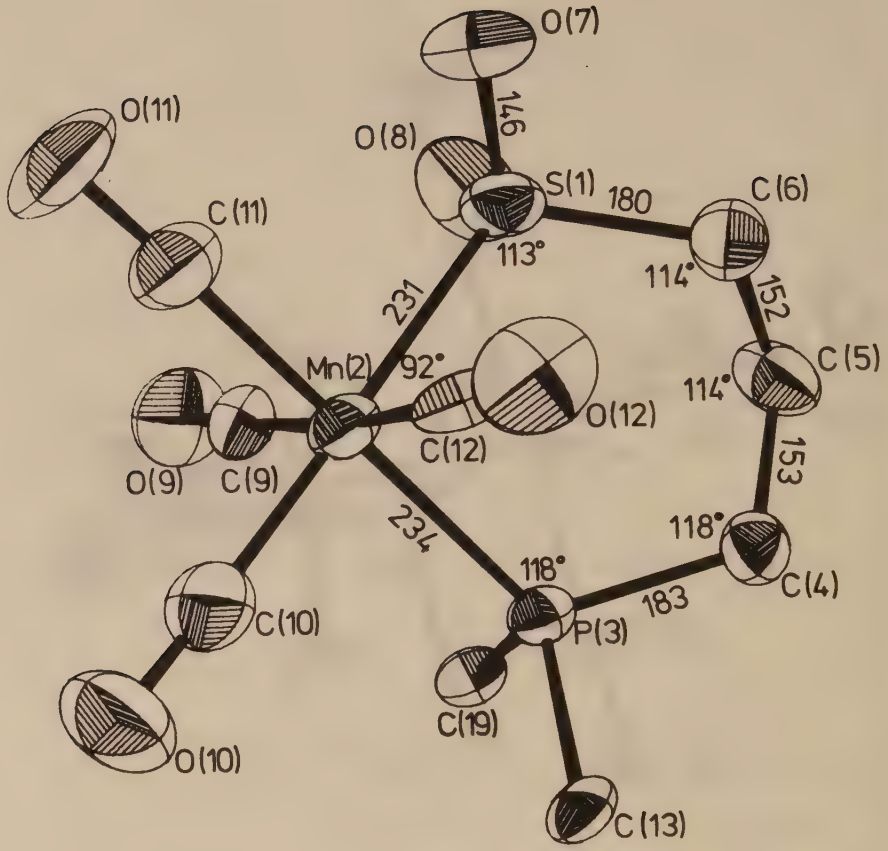


Abb. 14. Aufsicht eines ORTEP-Bildes des Sulfinato-Komplexes $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$

Alle Winkel der im Heterocyclus liegenden Atome sind im Vergleich zu den entsprechenden Koordinationspolyedern aufgeweitet. Die größten Abweichungen findet man bei P(3) und C(4). Die zueinander trans-ständigen Carbonylgruppen neigen sich zum Schwefel und bilden untereinander einen Winkel von 173°. Die Koordinationssphären der übrigen Atome zeigen nur geringe Verzerrungen.

Tab. 22. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abbn. 13 und 14; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
S(1)-Mn(2)	231,2(2)	P(3)-C(4)	182,8(8)
S(1)-C(6)	179,8(9)	P(3)-C(13)	184,0(7)
S(1)-O(7)	147,2(6)	P(3)-C(19)	181,4(7)
S(1)-O(8)	145,1(7)	C(4)-C(5)	153,0(11)
Mn(2)-P(3)	234,2(2)	C(5)-C(6)	151,7(12)
Mn(2)-C(9)	188,9(9)	C(9)-O(9)	111,6(11)
Mn(2)-C(10)	180,7(9)	C(10)-O(10)	114,5(11)
Mn(2)-C(11)	182,0(9)	C(11)-O(11)	112,7(12)
Mn(2)-C(12)	185,2(9)	C(12)-O(12)	112,9(11)

Fortsetzung von Tab. 22

Winkel	Grad	Winkel	Grad
Mn(2)-S(1)-C(6)	112,9(3)	C(9)-Mn(2)-C(12)	173,1(3)
Mn(2)-S(1)-O(7)	109,3(3)	C(10)-Mn(2)-C(11)	91,7(4)
O(7)-S(1)-O(8)	115,8(4)	C(10)-Mn(2)-C(12)	92,3(4)
O(7)-S(1)-C(6)	103,2(4)	C(11)-Mn(2)-C(12)	87,8(4)
O(8)-S(1)-C(6)	104,4(4)	Mn(2)-P(3)-C(4)	117,6(3)
O(8)-S(1)-Mn(2)	111,0(3)	Mn(2)-P(3)-C(13)	113,9(2)
S(1)-Mn(2)-P(3)	92,3(1)	Mn(2)-P(3)-C(19)	111,1(2)
S(1)-Mn(2)-C(9)	87,3(3)	C(4)-P(3)-C(13)	100,1(3)
S(1)-Mn(2)-C(10)	178,7(3)	C(4)-P(3)-C(19)	107,1(4)
S(1)-Mn(2)-C(11)	87,0(3)	C(13)-P(3)-C(19)	106,0(3)
S(1)-Mn(2)-C(12)	87,2(3)	P(3)-C(4)-C(5)	117,6(6)
P(3)-Mn(2)-C(9)	90,4(3)	C(4)-C(5)-C(6)	113,5(7)
P(3)-Mn(2)-C(10)	88,9(3)	S(1)-C(6)-C(5)	113,5(6)
P(3)-Mn(2)-C(11)	178,1(3)	Mn(2)-C(9)-O(9)	176,6(8)
P(3)-Mn(2)-C(12)	93,9(3)	Mn(2)-C(10)-O(10)	177,6(8)
C(9)-Mn(2)-C(10)	93,2(4)	Mn(2)-C(11)-O(11)	178,1(8)
C(9)-Mn(2)-C(11)	87,8(4)	Mn(2)-C(12)-O(12)	175,9(8)

3. Neuartige, h^5-C_5H_5-haltige Metallacyclopentane mit Metallen der VI. und VIII. Nebengruppe

3.1. Darstellung, Eigenschaften und Reaktivität der fünfgliedrigen wolfram-, eisen- und nickelhaltigen Metallacycloalkane h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Ni: m = 1; M = Fe: m = 2; M = W: m = 3)

Die für den Zugang von Mangana- und Rhenacyclopentanen erfolgreichen Synthesemethoden (vgl. Kap. 1.2 und 1.3) wurden anhand ausgewählter Beispiele auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zur Darstellung von fünfgliedrigen Heterocyclen mit Metallen anderer Nebengruppen geprüft. Die Substitution und reduktive Cycloeliminierung mit α-Diphenylphosphan-ω-chloralkanen an Carbonyl(halogeno)metall-Komplexen erwies sich auch für die Gewinnung von eisen- und wolframhaltigen Fünfringsystemen geeignet[108]. In einer im gleichen Zeitraum durchgeführten Arbeit konnte dieses Verfahren auch auf die Synthese eines Ni-Komplexes übertragen werden[109]; Eigenschaften, Reaktivität und spektroskopische Daten von Nickela-, Wolframa- und Ferracyclopentan werden einander vergleichend gegenübergestellt.

Die für die Cyclisierung eingesetzten Edukte bilden sich bei der Umsetzung von h^5-$C_5H_5(OC)_mMX$ (M = Ni: m = 1, X = I; M = Fe: m = 2, X = Br; M = W: m = 3, X = Cl) mit dem bifunktionellen Alkylphosphan Ph_2P-$(CH_2)_3$-Cl.

$$h^5\text{-}C_5H_5(OC)_m\underset{X}{M} + Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}Cl \xrightarrow[-\ CO]{} h^5\text{-}C_5H_5(OC)_{m-1}\underset{X}{M}PPh_2(CH_2)_3Cl$$

M = Ni: m = 1, X = I

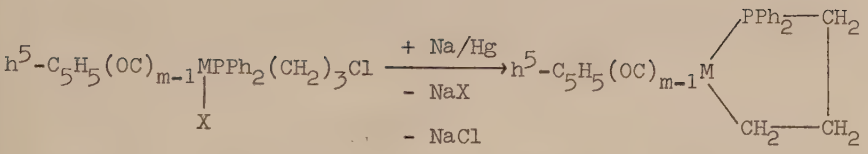
M = Fe: m = 2, X = Br

M = W: m = 3, X = Cl

Wie bei der Umsetzung mit tertiären Phosphinen und Phosphiten[110] erhält man bei der thermischen Substitution von CO in h^5-$C_5H_5(OC)_2FeBr$ durch Ph_2P-$(CH_2)_3$-Cl auch einen kationischen, wasserlöslichen Komplex der Zusammensetzung $[h^5\text{-}C_5H_5(OC)_2FePPh_2(CH_2)_3Cl]^+Br^-$, welcher IR-spektroskopisch [ν(C≡O) (KBr): 2049 sst, 1999 cm^{-1} sst] und elementaranalytisch nachgewiesen wird. Im Falle von Wolfram wurde diese Nebenreaktion[111] (Bildung von $[h^5\text{-}C_5H_5(OC)_3WPPh_2(CH_2)_3Cl]^+Cl^-$) nur in geringem Ausmaß beobachtet und nicht weiter verfolgt.

Die gemäß Gl.(13) erstmals dargestellten Intermediate $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ (M = Ni: m = 1, X = I; M = Fe: m = 2, X = Br; M = W: m = 3, X = Cl) entsprechen in ihrem Verhalten den bereits bekannten PPh_3-substituierten Komplexen[111-113] und sind in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan nur schwer löslich. Die Wolfram-Verbindung erweist sich erwartungsgemäß thermisch am stabilsten.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen von $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ in THF liefert in guten Ausbeuten die entsprechenden Metallacyclopentane.



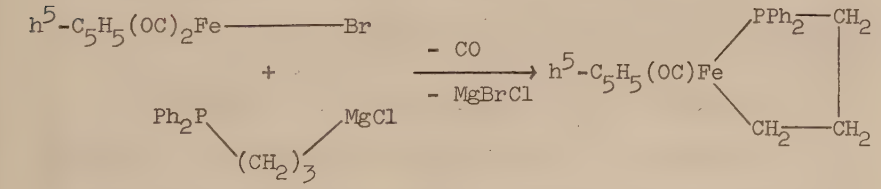
(14)

M = Ni: m = 1

M = Fe: m = 2

M = W: m = 3

Das Ferracyclopentan h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}$ konnte unter gleichzeitiger Bildung mehrerer Nebenprodukte außerdem aus Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl und h^5-$C_5H_5(OC)_2FeBr$ isoliert werden[108].



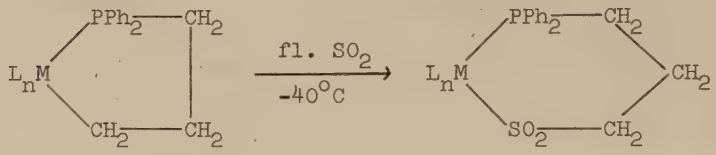
(15

Der nukleophile Angriff des Phosphors und carbanionenartigen C-Atoms von Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl am Metallatom kann aufgrund der beim Wolfram erforderlichen hohen Substitutionstemperaturen[111] nicht gleichzeitig erfolgen und führt deshalb nicht zu einem entsprechenden Fünfring.

Die teilweise unter Zersetzung [h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Ni: m = 1; M = Fe: m = 2)] sublimierbaren Metallacyclopentane lösen sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln; die Nickelverbindung zersetzt sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung beim Nickela- und Ferracyclopentan erweist sich als reaktiv; schon bei -40°C findet SO_2-Insertion unter Bildung der ringerweiterten, nur in po-

laren Mitteln löslichen Sulfinato-Komplexe
h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3SO_2}$ (M = Ni: m = 1; M = Fe: m = 2) statt.



(16)

$L_nM = h^5$-$C_5H_5(OC)_{m-1}M$: M = Ni, m = 1
M = Fe, m = 2

Unter denselben Bedingungen beobachtet man beim entsprechenden wolframhaltigen Fünfring keine SO_2-Insertion. Dieses Verhalten ist verständlich, da selbst die Umsetzung von Komplexen des Typs h^5-$C_5H_5W(CO)_3R$ bei -15°C und einer Reaktionszeit von 27 Tagen nur in ca. 15-20proz. Ausbeute die entsprechenden Sulfinato-Verbindungen liefert. Erhöhung der Ausbeuten wird durch Unterstützung von Lewis-Säuren erzielt[47]; am Wolframacyclopentan-Derivat wurden solche Versuche nicht durchgeführt.

3.2. Diskussion der IR-Spektren

In den IR-Spektren (vgl. Abb. 15 und Tab. 23) beobachtet man beim Übergang von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}MPPh_2(CH_2)_3Cl$ (M = Fe: m = 2; M = W: m = 3) zu den Metallacycloalkanen h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ infolge stärkerer σ-Donoreigenschaften des an das Metall gebundenen C-Atoms im Vergleich zum ursprünglich koordinierten Halogen eine langwellige Verschiebung

von $\nu(C\equiv O)$.

Durch Einbau der π-Akzeptorgruppe SO_2 in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}$ wird die C≡O-Absorption in charakteristischer Weise wieder nach höherer Energie verschoben. Die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingungen liegen in den Spektren von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3SO_2}$ (M = Ni: m = 1; M = Fe: m = 2) im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich[45].

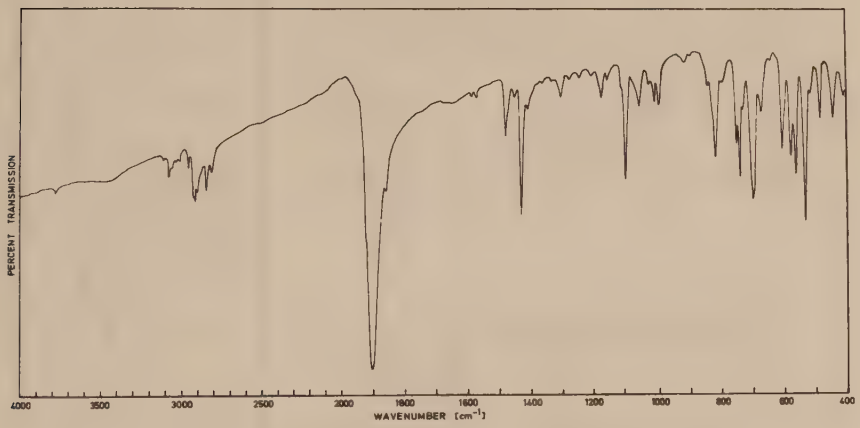


Abb. 15. IR-Spektrum von h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (in KBr) im Bereich von 400-4000 cm^{-1}

Tab. 23. $\nu(C\equiv O)$-, $\nu_{as}(SO_2)$- und $\nu_s(SO_2)$-Valenzschwingungen in den IR-Spektren [cm^{-1}] von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$, h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ und h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3SO_2}$ (M = Ni: m = 1; M = Fe: m = 2; M = W: m = 3)

Verbindung		Zuordnung
h^5-$C_5H_5\overline{NiPPh_2(CH_2)_3SO_2}$	1170 sst	$\nu_{as}(SO_2)$ [a]
	1038 sst	$\nu_s(SO_2)$ [a]
h^5-$C_5H_5(OC)BrFePPh_2(CH_2)_3Cl$	1964 sst	$\nu(C\equiv O)$ [b]
h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}$	1926 sst	$\nu(C\equiv O)$ [c]
h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3SO_2}$	1970 sst	$\nu(C\equiv O)$ [d]
	1171 st	$\nu_{as}(SO_2)$ [a]
	1038 st	$\nu_s(SO_2)$ [a]
h^5-$C_5H_5(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_3Cl$	1963 sst	$\nu(C\equiv O)$ [d]
	1870 st	
h^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{WPPh_2(CH_2)_3}$	1943 sst	$\nu(C\equiv O)$ [c]
	1871 st	

[a] KBr [b] in CCl_4 [c] in n-Hexan [d] in $CHCl_3$

3.3. ^1H-, ^{13}C-{^1H}- und ^{31}P-{^1H}-NMR-Spektren

Beim Nickelacyclopentan h^5-$C_5H_5\overline{NiPPh_2(CH_2)_3}$, welches keine CO-Sonde enthält, macht sich die Cyclisierung im ^1H-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 24), wie auch bei den entsprechenden

Tab. 24. Einige charakteristische Signale in den ^{1}H- (in $CDCl_3$, int. Standard TMS) und $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren (in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) der Komplexe h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$, h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ und h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3SO_2}$ (M = Ni: m = 1, X = I; M = Fe: m = 2, X = Br; M = W: m = 3, X = Cl)

Verbindung	^{1}H-NMR			$^{31}P-\{^1H\}$-NMR	
	δ [ppm]		J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]
h^5-$C_5H_5INiPPh_2(CH_2)_3Cl$	3,65 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH}$ = 6,0	36,1 (s)[a]	
	5,25 (s)	C_5H_5			
h^5-$C_5H_5(OC)BrFePPh_2(CH_2)_3Cl$	3,41 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH}$ = 6,1	60,6 (s)	
	4,36 (d)	C_5H_5	J_{HP} = 0,6		
h^5-$C_5H_5(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_3Cl$	3,55 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH}$ = 6,1	12,8 (s und d)	$J_{183_W31_P}$ = 264,2
	5,46 (s)	C_5H_5			
h^5-$C_5H_5\overline{NiPPh_2(CH_2)_3}$	5,18 (s)	C_5H_5		71,1 (s)[a]	

[a] In Toluol

Fortsetzung von Tab. 24

Verbindung	^{1}H-NMR δ [ppm]	J [Hz]	^{31}P-{^{1}H}-NMR δ [ppm]	J [Hz]
h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)}_3$	4,19 (d) C_5H_5	J_{HP} = 1,3	106,9 (s)	
h^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{WPPh_2(CH_2)}_3$	4,88 (s) C_5H_5		32,1 (s und d)	$J_{183_W{}^{31}P}$ = 165,2
h^5-$C_5H_5\overline{NiPPh_2(CH_2)_3SO_2}$	5,21 (s)		17,3 (s)	
h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3SO_2}$	4,73 (d) C_5H_5	J_{HP} = 1,2	53,1 (s)	

wolfram- und eisenhaltigen Heterocyclen, durch Verschwinden des für die Edukte h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ charakteristischen Tripletts (CH_2Cl-Protonen) sowie durch eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der C_5H_5-Protonen bemerkbar; dagegen beobachtet man in den ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren eine Verschiebung der ^{31}P-Resonanzen durchweg nach tiefem Feld (vgl. Tab. 24). Die CH_2-Protonen der Ringsysteme führen infolge zu geringer Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und komplexer Kopplungsverhältnisse zu wenig charakteristischen Multipletts. Durch Einführung des elektronegativen SO_2-Moleküls wird der Effekt der Verschiebung der Signale in den ^1H- und ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren im Vergleich zu den Metallacycloalkanen h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)}_3$ (M = Ni: m = 1; M = Fe: m = 2) teilweise wieder rückgängig gemacht (vgl. Tab. 24).

Im ^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum von h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)}_3$ (vgl. Abb. 16 und Tab. 25) treten infolge ^{31}P-Kopplung alle

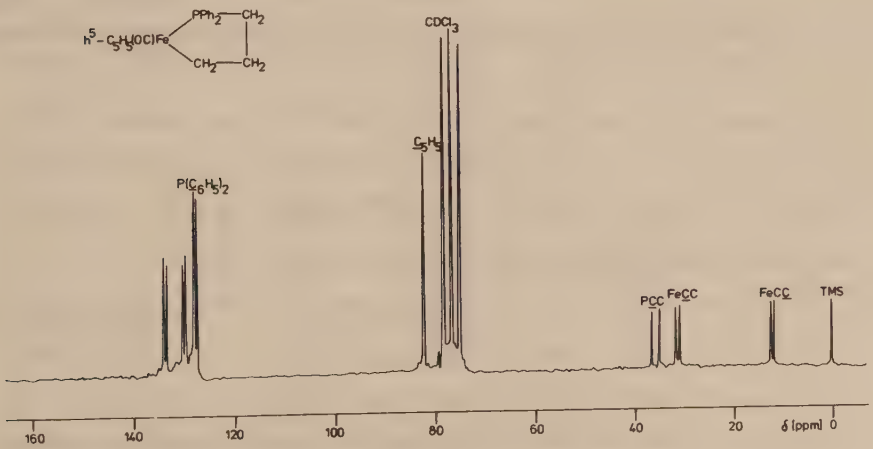


Abb. 16. ^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum von h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)}_3$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Signale der Ring-Kohlenstoffatome als Dubletts auf. Die SO_2-Einschiebung bewirkt Aufhebung der ^{31}P-^{13}C-Kopplung für das ursprünglich metallbenachbarte ^{13}C-Atom und führt zu einem charakteristischen Singulett bei δ = 65,8 ppm, das eindeutig dem ^{13}C-Atom am Schwefel zugeordnet werden kann. Ebenso beobachtet man für das mittlere der drei Ring-C-Atome nur noch ein Singulett. Eine geringfügige Verschiebung des C_5H_5-Signals nach tiefem Feld ist eine weitere Folge des SO_2-Einbaus in das heterocyclische Metall-System.

Tab. 25. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{13}C-{^1H}-NMR-Spektren von h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}$ und h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3SO_2}$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}$	12,3 (d)	PC$\underline{C}$	$^2J_{PC}$ = 11,9
	31,6 (d)	PFeC	$^2J_{PC}$ = 13,8
	36,0 (d)	P$\underline{C}$C	J_{PC} = 30,2
	82,7 (s)	C_5H_5	
h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3SO_2}$	21,9 (s)	PC$\underline{C}$	
	28,7 (d)	P$\underline{C}$C	J_{PC} = 28,7
	65,8 (s)	S$\underline{C}$C	
	86,4 (s)	C_5H_5	

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Arbeitsschritte mit Ausnahme der Oxidation von $Ph_2P\text{-}(CH_2)_4\text{-}Cl$ zu dessen Oxid erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre. Kohlenmonoxid wurde mit Phosphorpentoxid und Molekularsieb, Schwefeldioxid zusätzlich mit konz. H_2SO_4 getrocknet und gereinigt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2-gesättigt. THF wurde jeweils vor der Reaktion frisch über $LiAlH_4$ destilliert.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Metallcarbonyle wurden nach bekannten Hochdrucksynntheseverfahren dargestellt und durch Sublimation gereinigt[114-116]) Einwirkung von Br_2 auf die dimeren Komplexe $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Re) und $[h^5\text{-}C_5H_5(OC)_2Fe]_2$ führt zu den Carbonyl(bromo)metall-Verbindungen $BrMn(CO)_5$, $BrRe(CO)_5$[117]) und $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_2FeBr$[118]). Durch Erhitzen von $BrRe(CO)_5$ in hochsiedendem Petrolether erhält man unter CO-Eliminierung zweikerniges $[BrRe(CO)_4]_2$[119]). $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_3WCl$ bildet sich bei der Umsetzung von $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_3WH$ mit CCl_4[120]). Die als Liganden eingesetzten bifunktionellen Alkylphosphane $Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl$ (n = 1-3) entste-

hen durch Reaktion von α,ω-Dichloralkanen mit $NaPPh_2$[24]. Grignardierung mit Magnesium gelingt im Falle von $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}Cl$ unter Bildung des magnesiumorganischen Derivats $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$[24].

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mit einem vollautomatischen Elementaranalysegerät der Fa. Carlo Erba, Modell 1104, bestimmt.

Zur Schwefelanalyse wurden die Substanzen nach Schöniger[121] aufgeschlossen und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[122].

Die Manganbestimmungen erfolgten durch Atomabsorptionsspektralphotometrie (Spektralphotometer, Modell Beckman 1248). Zur Ermittlung der Eisen-, Wolfram- und Rheniumwerte wurden die Substanzen nach Wurzschmitt[123] mit Natriumperoxid und Ethylenglykol aufgeschlossen und maßanalytisch bestimmt[124-126].

Die Chlorwerte findet man durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[127].

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Beckman IR 12 und Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker.- Massenspektren: Varian MAT 711 A.- ^1H-, $^{13}C\text{-}\{^1H\}$- und $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20,1 bzw. 32,39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O).- Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.- Einkristallstrukturen: Automatisches Einkristall-

diffraktometer CAD 4F - PDP 11/60 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Cu-K_α- bzw. Mo-K_α-Strahlung).

2. Darstellung von Ph_2P-$(CH_2)_4$-Cl und $Ph_2P(O)$-$(CH_2)_4$-Cl

2.1. 4-Chlorbutyldiphenylphosphan: Zu einem auf -50°C gekühlten Gemisch aus 59,2 g (466,1 mmol) $Cl(CH_2)_4Cl$ und 100 ml Toluol tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 19,4 g (93,2 mmol) $NaPPh_2$ in 50 ml THF. Anschließend wird unter Erwärmen auf 50°C das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Zum Rückstand gibt man 100 ml Toluol und 75 ml (N_2-ges.) Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und 30 min über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Solvens i. Hochvak. wird mit heißem Ethanol aufgenommen. Beim Abkühlen fällt zunächst Ph_2P-$(CH_2)_4$-PPh_2 aus. Die Lösung wird filtriert und derselbe Vorgang wiederholt. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat i. Hochvak. bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das beim Stehen zu einer wachsartigen Substanz erstarrt. Ausb. 13,72 g (53,2%).

$C_{16}H_{18}ClP$ (276,7)

Ber. C 69,44 H 6,56 Cl 12,81

Gef. C 69,14 H 6,39 Cl 13,12

Molmasse 276 (massenspektrometr. bez. auf ^{35}Cl)

2.2. 4-Chlorbutyldiphenylphosphanoxid: Eine Lösung von 2,30 g (8,31 mmol) Ph_2P-$(CH_2)_4$-Cl in 50 ml $CHCl_3$ wird 24 h unter Luftzufuhr gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 1,95 g (80,1%). Schmp. 83°C.

$C_{16}H_{18}ClOP$ (292,7)

Ber. C 65,65 H 6,20 Cl 12,11

Gef. C 65,52 H 6,14 Cl 12,32

Molmasse 292 (massenspektrometr. bez. auf ^{35}Cl)

3. Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4)

3.1. Bromo(tetracarbonyl)(chlormethyldiphenylphosphan)-mangan: Eine Lösung von 3,05 g (13,0 mmol) frisch dargestelltem Ph_2PCH_2Cl[24] in 100 ml CH_2Cl_2 tropft man bei 45°C zu einer solchen von 3,57 g (13,0 mmol) $BrMn(CO)_5$ in 100 ml THF. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand mehrmals mit heißem n-Hexan extrahiert. Beim Abkühlen der Lösung auf -40°C fällt oranges $(OC)_4BrMnPPh_2CH_2Cl$ aus, welches durch erneutes Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein anfällt. Ausb. 3,23 g (51,6%). Schmp. 89°C (u. Zers.).

$C_{17}H_{12}BrClMnO_4P$ (481,5)

Ber. C 42,40 H 2,51 Mn 11,41

Gef. C 42,21 H 2,42 Mn 11,62

Molmasse 480 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe $(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 2-4)

Äquimolare Mengen von $BrMn(CO)_5$ und Ph_2P-$(CH_2)_n$-Cl werden in 100 ml Cyclohexan bei 50°C umgesetzt. Nach Beendigung der

Gasentwicklung hält man die Temp. noch 1 h aufrecht. Die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wird filtriert (D3), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der orange-gelbe Rückstand aus heißem n-Hexan umkristallisiert.

3.2. Bromo(tetracarbonyl)(2-chlorethyldiphenylphosphan)-mangan: Einwaage 3,36 g (12,22 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 3,04 g (12,22 mmol) $Ph_2P-(CH_2)_2-Cl$. Ausb. 4,32 g (71,3%). Zers. >112°C.

$C_{18}H_{14}BrClMnO_4P$ (495,6)

Ber. C 43,63 H 2,85 Mn 11,09

Gef. C 43,78 H 2,91 Mn 10,88

Molmasse 491 (osmometr. in CH_2Cl_2)

3.3. Bromo(tetracarbonyl)(3-chlorpropyldiphenylphosphan)-mangan: Einwaage 2,92 g (10,62 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 2,79 g (10,62 mmol) $Ph_2P-(CH_2)_3-Cl$. Ausb. 3,69 g (68,2%). Schmp. 101°C (u. Zers.).

$C_{19}H_{16}BrClMnO_4P$ (509,6)

Ber. C 44,78 H 3,16 Mn 10,78

Gef. C 44,90 H 3,21 Mn 10,48

Molmasse 496 (osmometr. in $CHCl_3$)

3.4. Bromo(tetracarbonyl)(4-chlorbutyldiphenylphosphan)-mangan: Einwaage 2,86 g (10,40 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 2,88 g (10,41 mmol) $Ph_2P-(CH_2)_4-Cl$. Ausb. 3,83 g (70,3%). Schmp. 70°C (u. Zers.).

$C_{20}H_{18}BrClMnO_4P$ (523,6)

Ber. C 45,87 H 3,47 Mn 10,49

Gef. C 45,98 H 3,46 Mn 10,01

Molmasse 523 (osmometr. in $CHCl_3$)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 2-4)

Eine Lösung von $[BrRe(CO)_4]_2$ wird mit einem 10proz. Überschuß von $Ph_2P-(CH_2)_n-Cl$ in THF bei 35°C ca. 5 h umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der farblose Rückstand aus heißem n-Hexan umkristallisiert.

3.5. Bromo(tetracarbonyl)(2-chlorethyldiphenylphosphan)-rhenium: Einwaage 3,21 g (4,24 mmol) $[BrRe(CO)_4]_2$ und 2,32 g (9,34 mmol) $Ph_2P-(CH_2)_2-Cl$ in 150 ml THF. Ausb. 2,83 g (53,2%). Schmp. 131°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{14}BrClO_4PRe$ (626,8)

Ber. C 34,49 H 2,25 Re 29,70

Gef. C 34,32 H 2,13 Re 30,13

Molmasse 628 (osmometr. in $CHCl_3$)

3.6. Bromo(tetracarbonyl)(3-chlorpropyldiphenylphosphan)-rhenium: Einwaage 3,13 g (4,14 mmol) $[BrRe(CO)_4]_2$ und 2,39 g (9,10 mmol) $Ph_2P-(CH_2)_3-Cl$ in 175 ml THF. Ausb. 2,98 g (56,1%). Schmp. 78°C (u. Zers.).

$C_{19}H_{16}BrClO_4PRe$ (640,9)

Ber. C 35,61 H 2,52 Re 29,05

Gef. C 35,73 H 2,61 Re 29,53

Molmasse 607 (osmometr. in CH_2Cl_2)

3.7. Bromo(tetracarbonyl)(4-chlorbutyldiphenylphosphan)-rhenium: Einwaage 3,52 g (4,65 mmol) $[BrRe(CO)_4]_2$ und 2,83 g (10,23 mmol) $Ph_2P-(CH_2)_4-Cl$ in 150 ml THF. Ausb. 2,95 g (48,4%). Schmp. 73-75°C (u. Zers.).

$C_{20}H_{18}BrClO_4PRe$ (654,9)

Ber. C 36,68 H 2,77 Re 28,43

Gef. C 36,72 H 2,71 Re 28,21

Molmasse 644 (osmometr. in $CHCl_3$)

4. Darstellung der Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 1-4; M = Re: n = 2-4) durch reduktive Cyclisierung von $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam

Zu einem 40-45 fachen Überschuß von 1proz. Natriumamalgam gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von ca. 0,5-2 mmol $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ in THF. Nach vollständiger Halogenidabspaltung (unterschiedliche Reaktionszeiten) wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Die filtrierten n-Hexan-Fraktionen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die weitere Reinigung richtet sich nach der Stabilität der Verbindungen und erfolgt nach unterschiedlichen Methoden: A) Sublimation bei 90°C i. Hochvak.; B) Umkristallisation aus n-Hexan; C) Mitteldrucksäulenchromatographie [Lobar-Fertigsäule (Fa. Merck) Gr. B LiChroprep Si 60 (40-63 µm) mit Duramat Dosierpumpe (Fa. CFG), UV-Detektor Typ 6, Schreiber UA 5

und Multiplexer 1133 (Fa. ISCO); Eluiermittel: Petrolether 60-90°C/CCl_4 1:1]

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Metallacyclopentane $(OC)_4M\overline{PPh_2CH_2CH_2CH_2}$ (M = Mn, Re) durch Umsetzung von $BrMn(CO)_5$ bzw. $[BrRe(CO)_4]_2$ mit Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl

Zu einer Lösung von ca. 4,5-5,5 mmol frisch dargestelltem Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl[24] in 100 ml THF gibt man bei 65°C eine äquimolare Menge von $BrMn(CO)_5$ bzw. $[BrRe(CO)_4]_2$ in 75 ml heißem THF. Nach Beendigung der heftigen CO-Entwicklung bei $BrMn(CO)_5$, aber auch bei $[BrRe(CO)_4]_2$, wird die Temp. noch 8 h aufrecht erhalten. Anschließend wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand dreimal mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Die filtrierten Fraktionen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 90°C i. Hochvak. und anschließende Kristallisation aus n-Hexan.

4.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan: Einwaage 210 mg (0,44 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2CH_2Cl$ und 43,7 g 1proz. Natriumamalgam in 200 ml THF; Reaktionsdauer 2 h. Reinigung nach A und C ergibt als dritte Fraktion farbloses $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$. Ausb. 12,1 mg (7,6%).- Nachweis IR- (vgl. Tab. 6) und massenspektroskopisch (vgl. Tab. 5).
$C_{17}H_{12}MnO_4P$ (366,2)
Molmasse 366 (massenspektrometr.)

4.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclobutan: Einwaage 755 mg (1,52 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2CH_2CH_2Cl$ und 152,8 g 1proz. Natriumamalgam in

150 ml THF; Reaktionsdauer 3 h. Reinigung nach B (Temp. < 25°C) ergibt hellgelbes $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$. Ausb. 199 mg (34,4%). Schmp. 56°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{14}MnO_4P$ (380,2)

Ber. C 56,86 H 3,71 Mn 14,45

Gef. C 56,98 H 3,62 Mn 14,10

Molmasse 380 (MS, Felddesorption, 8 kV)

4.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan

a) Aus $(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_3Cl$ und Natriumamalgam: Einwaage 890 mg (1,74 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_3Cl$ und 175,2 g 1proz. Natriumamalgam; Reaktionsdauer 6 h. Reinigung nach A und B ergibt farbloses, kristallines $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$. Ausb. 510 mg (74,1%). Schmp. 112°C.

$C_{19}H_{16}MnO_4P$ (394,2)

Ber. C 57,88 H 4,09 Mn 13,94

a) Gef. C 57,59 H 4,10 Mn 13,82

b) Gef. C 58,09 H 4,18 Mn 13,51

Molmasse 394 (massenspektrometr.)

b) Aus $BrMn(CO)_5$ und Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl[24]: 1320 mg (4,60 mmol) frisch dargestelltes Ph_2P-$(CH_2)_3$-MgCl und 1265 mg (4,60 mmol) $BrMn(CO)_5$. Ausb. 519 mg (28,6%). Schmp. 112°C.

4.4. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan: Einwaage 853 mg (1,63 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ und 163,4 g 1proz. Natriumamalgam in 175 ml THF; Reaktionsdauer 6 h. Reinigung nach A und B

ergibt farbloses, analysenreines $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$. Ausb. 423,7 mg (63,7%). Schmp. 104°C.

$C_{20}H_{18}MnO_4P$ (408,3)

Ber. C 58,84 H 4,44 Mn 13,46

Gef. C 58,77 H 4,38 Mn 13,62

Molmasse 408 (massenspektrometr.)

4.5. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhena-cyclobutan: Einwaage 745 mg (1,19 mmol) $(OC)_4BrRePPh_2CH_2CH_2Cl$ und 119,2 g 1proz. Natriumamalgam in 150 ml THF; Reaktionsdauer 5 h. Reinigung nach C liefert als 1. Fraktion farbloses, kristallines $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$. Ausb. 278 mg (45,7%). Schmp. 78°C.

$C_{18}H_{14}O_4PRe$ (511,5)

Ber. C 42,27 H 2,76 Re 36,40

Gef. C 42,70 H 2,91 Re 36,89

Molmasse 511 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re)

4.6. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhena-cyclopentan

a) Aus $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_3Cl$ und Natriumamalgam: Einwaage 839 mg (1,31 mmol) $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_3Cl$ und 131,3 g 1proz. Natriumamalgam in 170 ml THF; Reaktionsdauer 6 h. Reinigung nach A und B ergibt farbloses, kristallines $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_3}$. Ausb. 474 mg (68,9%). Schmp. 123°C.

$C_{19}H_{16}O_4PRe$ (525,5)

Ber. C 43,43 H 3,07 Re 35,43

a) Gef. C 43,81 H 3,08 Re 34,81

b) Gef. C 43,11 H 2,98 Re 35,82

Molmasse 526 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re)

b) Aus $[BrRe(CO)_4]_2$ und $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$[24]: 1563 mg (5,45 mmol) frisch dargestelltes $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ und 2057 mg (2,72 mmol) $[BrRe(CO)_4]_2$. Ausb. 102 mg (3,6%). Schmp. 123°C.

4.7. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacyclohexan: Einwaage 915 mg (1,40 mmol) $(OC)_4BrRePPh_2(CH_2)_4Cl$ und 140,1 g 1proz. Natriumamalgam in 175 ml THF; Reaktionsdauer 6 h. Reinigung nach A und B ergibt farbloses, kristallines $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_4}$. Ausb. 468 mg (62,1%). Schmp. 94°C.

$C_{20}H_{18}O_4PRe$ (539,5)

Ber. C 44,52 H 3,36 Re 34,51

Gef. C 44,73 H 3,42 Re 34,12

Molmasse 540 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re)

5. Darstellung der cyclischen Acylverbindung $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$

2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-2-triphenylphosphan-1-phospha-2-manganacyclopentanon(3): Eine Lösung von 210 mg (0,55 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ in 50 ml n-Hexan wird bei Raumtemp. mit 721 mg (2,75 mmol) PPh_3 umgesetzt. Nach 8 h wird ein farbloser Niederschlag abfiltriert (D4), welcher aus analysenreinem $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ besteht. Ausb. 303 mg (85,3%). Schmp. 184-186°C (u. Zers.).

$C_{36}H_{29}MnO_4P_2$ (642,5)

Ber. C 67,30 H 4,55 Mn 8,55

Gef. C 66,89 H 4,43 Mn 8,31

Molmasse 642 (MS, Felddesorption, 8 kV)

6. Darstellung des in 3-Stellung methylierten Manganacyclopentans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

2,2,2,2-Tetracarbonyl-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan: Eine Lösung von 118 mg (0,29 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$ in 15 ml n-Hexan wird in einem dickwandigen (2 mm) Einschlußrohr auf 100°C erhitzt. Nach 6 d kühlt man auf Raumtemp. ab, entfernt das Solvens i. Vak. und reinigt $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ i. Hochvak. durch fraktionierende Sublimation bei 90°C. Ausb. 84 mg (71,2%). Schmp. 101°C.

$C_{20}H_{18}MnO_4P$ (408,3)

Ber. C 58,84 H 4,44 Mn 13,46

Gef. C 59,12 H 4,50 Mn 13,28

Molmasse 408 (massenspektrometr.)

7. Darstellung der CO-Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ (n = 2, 3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$

7.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentanon(3): In eine Lösung von 155 mg (0,41 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ in 50 ml n-Hexan leitet man 5 h bei 50°C CO ein. Die heiße Lösung wird anschließend filtriert (D3) und i. Vak. eingeengt. Beim Abkühlen auf -30°C fällt farbloses $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$ aus, welches durch erneutes Umkristallisieren aus n-Hexan in analysenreiner Form erhalten wird. Ausb. 109 mg (65,5%). Zers.-P. 128°C.- MS (70 eV): m/e = 380 (19%, M - CO); 352 (36%, M - 2 CO); 324 (6%, M - 3 CO); 296 (20%, M - 4 CO); 268 (39%, M - 5 CO); 240 (100%, M - 5 CO - C_2H_4).

$C_{19}H_{14}MnO_5P$ (408,2)

Ber. C 55,90 H 3,46 Mn 13,46

Gef. C 55,79 H 3,42 Mn 13,74

Molmasse 408 (MS: 1%, M^+)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cyclohexanon-Derivate $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$

Eine Lösung von 0,3-0,4 mmol $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ bzw. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ in 20 ml n-Hexan wird in einem 500 ml Hochdruck-Rollautoklaven unter einem CO-Druck von 300-400 bar 24 h erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven erhält man die in n-Hexan unlöslichen, farblosen Cyclohexanon-Derivate $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ bzw. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$.

7.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexanon(3): Einwaage 160 mg (0,41 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$; CO-Druck 400 bar; Temp. 90°C. Ausb. 156 mg (91,0%). Schmp. 117°C (u. Zers.).- MS (70 eV): m/e = 394 (23%, M - CO); 366 (4%, M - 2 CO); 338 (20%, M - 3 CO); 310 (34%, M - 4 CO); 282 (100%, M - 5 CO); 254 (94%, M - 5 CO - C_2H_4).

$C_{20}H_{16}MnO_5P$ (422,3)

Ber. C 56,89 H 3,82 Mn 13,01

Gef. C 56,76 H 3,66 Mn 13,23

Molmasse 422 (MS: 1%, M^+)

7.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexanon(3): Einwaage 132 mg (0,32 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$; CO-Druck 300 bar; Temp. 80°C. Ausb. 137 mg (97,1%). Schmp. 111°C (u. Zers.).- MS (70 eV): m/e = 408 (25%, M - CO); 380 (3%, M - 2 CO); 352 (19%, M - 3 CO); 324 (36%, M - 4 CO); 296 (100%, M - 5 CO).

$C_{21}H_{18}MnO_5P$ (436,3)

Ber. C 57,81 H 4,16 Mn 12,59

Gef. C 57,63 H 4,10 Mn 12,21

Molmasse 436 (MS: 1%, M^+)

8. Decarbonylierung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$

Allgemeine Vorschrift für die Decarbonylierung der Cyclohexanon-Derivate $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$

Eine Lösung von 0,2 mmol $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CO}$ bzw. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO}$ in 20 ml CCl_4 erwärmt man 0,5 h auf 50°C. Dabei tritt CO-Verlust unter quantitativer Rückbildung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ bzw. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ ein.

8.1. Nachweis von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$. IR (n-Hexan): 2058 m-st, 1987 st, 1971 sst, 1942 st-sst cm^{-1} $\nu(C\equiv O)$. [Lit.[80]: 2058, 1987, 1971, 1942].

$C_{19}H_{16}MnO_4P$ (394,2)

Molmasse 394 (massenspektrometr.)

8.2. Nachweis von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$. IR (n-Hexan): 2054 m-st, 1984 st, 1970 sst, 1942 cm^{-1} st-sst $\nu(C\equiv O)$. [Lit.[89]: 2054, 1984, 1970, 1942].

$C_{20}H_{18}MnO_4P$ (408,3)

Molmasse 408 (massenspektrometr.)

9. Darstellung der cyclischen Sulfinato-Komplexe $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$

Allgemeine Vorschrift für die Einschiebung von SO_2 in $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$

Man läßt bei -40°C auf 0,2-0,4 mmol $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) bzw. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3}$ 1 h 20 ml flüssiges SO_2 einwirken. Nach dem Verdampfen von SO_2 fällt $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2}$ in analysenreiner Form an, während die übrigen Rohprodukte säulenchromatographisch (Kieselgel, Aktivität I, Länge 20 cm, ∅ 2,5 cm) gereinigt werden. Als Eluierungsmittel dient mit Ausnahme von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2SO_2}$ (Elutionsmittel: Ethylacetat) Chloroform und anschließend Ethanol. Die aus der Ethanol- bzw. letzten Ethylacetat-Fraktion erhaltenen farblosen Verbindungen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 2-4) werden zur abschließenden Reinigung aus $CHCl_3$/n-Hexan umkristallisiert.

9.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacyclopentan(S,S-dioxid): Einwaage 98 mg (0,26 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}CH_2$. Ausb. 53 mg (46,3%). Zers.-P. 183°C.

$C_{18}H_{14}MnO_6PS$ (444,3)

Ber. C 48,66 H 3,18 S 7,22 Mn 12,37

Gef. C 48,39 H 3,11 S 7,61 Mn 12,13

Molmasse 444 (MS, Felddesorption, 8 kV)

9.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid): Einwaage 146 mg (0,37 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}CH_2$. Ausb. 155 mg (91,3%). Schmp. 175°C (u. Zers.).

$C_{19}H_{16}MnO_6PS$ (458,3)

Ber. C 49,79 H 3,52 S 7,00 Mn 11,99

Gef. C 49,73 H 3,58 S 7,34 Mn 11,63

Molmasse 458 (MS, Felddesorption, 8 kV)

9.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-6-methyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid): Einwaage 151 mg (0,37 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH}CH_3$. Ausb. 171 mg (97,9%). Schmp. 172°C (u. Zers.).

$C_{20}H_{18}MnO_6PS$ (472,3)

Ber. C 50,86 H 3,84 S 6,79 Mn 11,63

Gef. C 50,80 H 3,75 S 6,45 Mn 11,44

Molmasse 472 (MS, Felddesorption, 8 kV)

9.4. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phosphacycloheptan(S,S-dioxid): Einwaage 121 mg (0,30 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}CH_2$. Ausb. 125 mg (89,3%). Zers.-P.

152°C.

$C_{20}H_{18}MnO_6PS$ (472,3)

Ber. C 50,86 H 3,84 S 6,79 Mn 11,63

Gef. C 50,67 H 3,76 S 6,88 Mn 11,93

Molmasse 472 (MS, Felddesorption, 8 kV)

9.5. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-rhena-3-phosphacyclopentan(S,S-dioxid): Einwaage 87 mg (0,17 mmol) $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$. Ausb. 83 mg (84,8%). Zers.-P. 191°C.

$C_{18}H_{14}O_6PReS$ (575,5)

Ber. C 37,56 H 2,45 S 5,57 Re 32,35

Gef. C 37,13 H 2,22 S 5,30 Re 31,91

Molmasse 576 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re)

9.6. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-rhena-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid): Einwaage 117 mg (0,22 mmol) $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2}$. Ausb. 124 mg (94,5%). Schmp. 175°C (u. Zers.).

$C_{19}H_{16}O_6PReS$ (589,6)

Ber. C 38,71 H 2,74 S 5,44 Re 31,58

Gef. C 38,90 H 2,81 S 5,18 Re 31,23

Molmasse 590 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re)

9.7. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-rhena-3-phosphacycloheptan(S,S-dioxid): Einwaage 108 mg (0,20 mmol) $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$. Ausb. 109 mg (90,2%). Zers.-P. 173°C.

$C_{20}H_{18}O_6PReS$ (603,6)

Ber. C 39,80 H 3,00 S 5,31 Re 30,85

Gef. C 39,39 H 2,82 S 5,25 Re 30,98

Molmasse 604 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re)

10. Darstellung der h^5-C_5H_5-haltigen, phosphansubstituierten Metallkomplexe h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ (M = Fe: m = 2, X = Br; M = W: m = 3, X = Cl)

10.1. Bromo(carbonyl)(3-chlorpropyldiphenylphosphan)-(h^5-cyclopentadienyl)eisen: Eine Lösung von 2150 mg (8,37 mmol) h^5-$C_5H_5(OC)_2FeBr$ und 2199 mg (8,37 mmol) Ph_2P-$(CH_2)_3$-Cl in 150 ml Toluol wird 15 h auf 85°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert (D3), die grüne Lösung eingeengt und säulenchromatographisch behandelt (L = 25 cm, ϕ = 2,5 cm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel: Toluol). Anschließende Umkristallisation aus $CHCl_3$ ergibt grünes, analysenreines h^5-$C_5H_5(OC)BrFePPh_2(CH_2)_3Cl$. Ausb. 1732 mg (42,1%). Schmp. 53°C.

$C_{21}H_{21}BrClFeOP$ (491,6)

Ber. C 51,31 H 4,31 Fe 11,36

Gef. C 51,10 H 4,22 Fe 11,73

Molmasse 490 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br)

10.2. Dicarbonyl(chloro)(3-chlorpropyldiphenylphosphan)-(h^5-cyclopentadienyl)wolfram: Eine Lösung von 1720 mg (4,67 mmol) h^5-$C_5H_5W(CO)_3Cl$ und 2454 mg (9,34 mmol) Ph_2P-$(CH_2)_3$-Cl in 170 ml Toluol läßt man 24 h bei 85°C reagieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. und Abziehen des Lösungs-

mittels i. Vak. wird der Rückstand auf einer G3-Fritte solange mit konz. HCl gewaschen, bis sich das Filtrat beim Verdünnen nicht mehr trübt; anschließend wird mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. wird der Rückstand in einer Extraktionsfritte mit Diethylether behandelt. Man erhält rotoranges h^5-$C_5H_5(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_3Cl$, welches mit n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1913 mg (67,9%). Schmp. 179°C (u. Zers.).

$C_{22}H_{21}Cl_2O_2PW$ (603,1)

Ber. C 43,81 H 3,51 Cl 11,76 W 30,48

Gef. C 43,63 H 3,55 Cl 11,93 W 30,89

Molmasse 588 (osmometr. in CH_2Cl_2)

11. Darstellung der C_5H_5-haltigen Metallacyclopentane h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Fe: m = 2; M = W: m = 3)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Fe: m = 2; M = W: m = 3) durch reduktive Cyclisierung von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ mit Natriumamalgam

Zu einem mehrfachen Überschuß von 1proz. Natriumamalgam gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von h^5-$C_5H_5(OC)_{m-1}XMPPh_2(CH_2)_3Cl$ (M = Fe: m = 2, X = Br; M = W: m = 3, X = Cl) in THF. Nach 5 h wird dekantiert, das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand dreimal mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingeengt. Reinigung erfolgt durch Sublimation i. Hochvak. [h^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{WPPh_2(CH_2)_3}$] bzw. säulenchromatographisch

$[h^5\text{-}C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}]$ (L = 25 cm, ϕ = 2,5 cm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel: CCl_4).

11.1. 2-Carbonyl-2-h^5-cyclopentadienyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-ferracyclopentan

a) Aus $h^5\text{-}C_5H_5(OC)BrFePPh_2(CH_2)_3Cl$ und Natriumamalgam: Einwaage 820 mg (1,67 mmol) $h^5\text{-}C_5H_5(OC)BrFePPh_2(CH_2)_3Cl$ und 123 g (53,50 mmol) Natriumamalgam in 150 ml THF. Ausb. 333 mg (53,1%) braunes, kristallines $h^5\text{-}C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}$. Schmp. 89°C.

$C_{21}H_{21}FeOP$ (376,2)

Ber.	C 67,04	H 5,63	Fe 14,84
a) Gef.	C 67,12	H 5,67	Fe 14,49
b) Gef.	C 66,88	H 5,56	Fe 14,53

Molmasse 376 (MS, Felddesorption, 8 kV)

b) Aus $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_2FeBr$ und $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$[24]: Zu einer Lösung von 1530 mg (5,33 mmol) frisch dargestelltem $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ in 100 ml THF gibt man bei 65°C eine solche von 1369 mg (5,33 mmol) $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_2FeBr$ in 75 ml THF. Nach Beendigung der Gasentwicklung hält man die Temp. noch 6 h aufrecht, zieht anschließend das Solvens i. Vak. ab, extrahiert dreimal mit 30 ml n-Hexan und reinigt die bis zur Trockene eingeengten n-Hexan-Fraktionen säulenchromatographisch wie bei a). Ausb. 373 mg (18,6%). Schmp. 89°C.

11.2. 2,2-Dicarbonyl-2-h^5-cyclopentadienyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclopentan: Einwaage 920 mg (1,53 mmol) $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_3Cl$ und 110 g (47,85 mmol) Natrium-

amalgam in 170 ml THF. Ausb. 481 mg (59,2%). Schmp. 151°C.

$C_{22}H_{21}O_2PW$ (532,2)

Ber. C 49,65 H 3,98 W 34,54

Gef. C 50,01 H 3,89 W 34,79

Molmasse 532 (massenspektrometr. bez. auf ^{184}W)

12. Darstellung des cyclischen Sulfinato-Komplexes h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3SO_2}$

2-Carbonyl-2-h^5-cyclopentadienyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-ferra-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid): Bei -40°C läßt man 205 mg (0,54 mmol) h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}$ in 20 ml flüss. SO_2 reagieren. Nach Abdampfen des Solvens wird h^5-$C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3SO_2}$ aus $CHCl_3$/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 205 mg (85,4%). Schmp. 99°C (u. Zers.).

$C_{21}H_{21}FeO_3PS$ (440,3)

Ber. C 57,29 H 4,81 S 7,28 Fe 12,68

Gef. C 57,51 H 4,93 S 7,02 Fe 12,24

Molmasse 440 (MS, Felddesorption, 8 kV)

13. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$

Einkristalle von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$ erhält man durch Umkristallisieren aus Chloroform/n-Hexan. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0,6 x 0,2 x 0,1 mm in ein Markröhrchen abgefüllt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 948,9(12), b = 1072,7(2), c = 1953,2(4) pm und ß = 93,89(5)°, Z = 4, V = 1,984 x 10^9 pm^3,

$\bar{d}_{ber.}$ = 1,535. Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 2399 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem θ-Wert von 25° registriert. Ihre Lösung gelang mit Hilfe einer Patterson-Synthese, aus der die Lage des Mangan-Atoms zu entnehmen war. Nach mehreren Verfeinerungscyclen konnten mit nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen alle übrigen Atome mit Ausnahme von Wasserstoff gefunden werden. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer H (vgl. Tab. 26) konvergierte der R-Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0,072. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome[128] und den in Tab. 26 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet sich in Tab. 27. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76[129] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

Tab. 26.

Ortskoordinaten in Einheiten der Elementarzelle und anisotrope thermische Parameter (in pm^2). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$. Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	0,3754(2)	0,0265(2)	0,2919(1)	585(13)	385(11)	325(10)	-106(9)	-59(9)	47(10)
Mn(2)	0,1790(1)	-0,0111(1)	0,2181(1)	381(6)	342(6)	269(5)	-18(5)	71(4)	31(5)
P(3)	0,3168(2)	-0,0395(2)	0,1244(1)	339(10)	299(10)	244(9)	-9(8)	37(7)	4(8)
C(4)	0,4994(8)	-0,0903(8)	0,1421(4)	382(43)	459(48)	352(42)	64(36)	50(34)	88(37)
C(5)	0,5832(9)	-0,0320(9)	0,2037(4)	375(46)	699(62)	433(47)	66(45)	-70(37)	-43(43)
C(6)	0,5259(9)	-0,0652(8)	0,2721(4)	395(47)	469(50)	522(51)	-140(41)	-55(38)	25(39)
O(7)	0,3470(7)	-0,0156(7)	0,3613(3)	889(50)	963(55)	285(30)	-87(34)	12(31)	140(44)
O(8)	0,4225(8)	0,1546(6)	0,2864(4)	821(51)	375(35)	982(55)	-92(36)	-301(42)	-47(34)
C(9)	0,1723(9)	0,1623(9)	0,2014(4)	399(47)	508(55)	460(50)	-125(41)	46(38)	104(41)
O(9)	0,1628(8)	0,2651(6)	0,1934(4)	915(56)	390(38)	818(50)	-45(34)	30(41)	168(37)
C(10)	0,0232(9)	-0,0413(9)	0,1622(4)	415(50)	680(62)	469(50)	-25(45)	132(42)	-71(45)
O(10)	-0,0781(7)	-0,0613(8)	0,1288(4)	498(42)	1230(68)	693(46)	-23(47)	-97(37)	-138(45)

Fortsetzung von Tab. 26

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(11)	0,0732(10)	0,0166(9)	0,2910(4)	669(59)	547(55)	407(46)	28(43)	149(43)	162(50)
O(11)	0,0053(8)	0,0355(8)	0,3350(3)	977(57)	1176(67)	551(42)	-29(43)	453(42)	320(52)
C(12)	0,1924(9)	-0,1763(8)	0,2454(4)	598(56)	499(54)	229(37)	-121(36)	91(36)	-18(43)
O(12)	0,1951(7)	-0,2754(6)	0,2648(3)	872(52)	440(38)	611(42)	116(33)	156(36)	-5(35)
C(13)	0,2521(8)	-0,1637(7)	0,0653(4)	316(39)	445(44)	284(38)	-89(33)	120(30)	16(34)
C(14)	0,2484(10)	-0,2827(7)	0,0912(4)	893(70)	332(43)	300(42)	-63(34)	200(43)	-94(45)
C(15)	0,2059(11)	-0,3812(9)	0,0499(5)	810(71)	551(59)	637(63)	-92(49)	472(56)	-168(52)
C(16)	0,1636(9)	-0,3611(10)	-0,0188(5)	472(55)	710(68)	650(63)	-440(55)	82(46)	-83(49)
C(17)	0,1678(10)	-0,2432(11)	-0,0444(5)	572(60)	863(78)	530(59)	-304(56)	-197(47)	199(57)
C(18)	0,2118(8)	-0,1417(8)	-0,0033(4)	432(46)	533(51)	354(43)	-50(39)	-25(35)	52(40)
C(19)	0,3214(8)	0,1011(7)	0,0730(3)	406(42)	366(41)	272(36)	-12(31)	76(31)	-19(34)
C(20)	0,2002(9)	0,1465(8)	0,0390(4)	443(48)	497(49)	450(46)	68(40)	14(38)	97(40)
C(21)	0,2055(11)	0,2524(8)	-0,0016(5)	646(62)	465(53)	579(57)	59(45)	75(48)	183(48)
C(22)	0,3291(11)	0,3159(8)	-0,0066(4)	875(76)	441(51)	424(49)	91(41)	227(49)	46(52)
C(23)	0,4510(11)	0,2746(9)	0,0289(5)	622(61)	579(58)	648(63)	167(50)	306(52)	-76(50)
C(24)	0,4466(8)	0,1655(8)	0,0668(4)	394(46)	546(53)	437(45)	69(41)	91(37)	7(40)

Tab. 27. Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c)

Strukturfaktoren für $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2SO_2}$

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	131	-131	5	4	0	45	43	6	8	0	20	18	9	1	1	20	19	10	3	1	20	19
3	0	0	119	-115	6	4	0	42	44	7	8	0	6	-6	10	1	1	20	23	-8	4	1	30	-31
4	0	0	21	-21	7	4	0	7	-3	8	8	0	7	-11	11	1	1	11	-7	-7	4	1	8	-7
5	0	0	93	94	9	4	0	18	-15	1	9	0	16	17	-7	2	1	8	-1	-6	4	1	22	21
6	0	0	90	91	1	5	0	18	19	2	9	0	18	15	-6	2	1	16	17	-4	4	1	14	12
7	0	0	22	-22	2	5	0	14	-11	3	9	0	26	-24	-5	2	1	36	-37	-3	4	1	21	-21
8	0	0	39	-38	3	5	0	29	-28	5	9	0	9	-12	-2	2	1	53	51	-2	4	1	7	6
9	0	0	15	-13	4	5	0	7	11	6	9	0	11	-12	-1	2	1	14	15	-1	4	1	19	-19
10	0	0	12	14	5	5	0	23	-22	7	9	0	20	30	0	2	1	8	10	0	4	1	77	76
11	0	0	13	11	6	5	0	18	-18	0	10	0	12	-13	1	2	1	9	-9	1	4	1	24	-19
2	1	0	75	73	7	5	0	40	41	1	10	0	7	9	2	2	1	35	-33	2	4	1	6	-9
3	1	0	104	-102	9	5	0	14	-17	3	10	0	12	-12	3	2	1	32	-30	3	4	1	30	-31
6	1	0	18	17	10	5	0	12	12	4	10	0	5	0	4	2	1	47	44	6	4	1	11	13
9	1	0	6	2	0	6	0	82	79	1	11	0	19	17	5	2	1	27	-28	7	4	1	22	23
0	2	0	131	140	2	6	0	32	-35	2	11	0	10	19	6	2	1	17	17	8	4	1	20	-20
1	2	0	9	-7	3	6	0	10	-11	3	11	0	12	-10	8	2	1	11	-5	-10	5	1	19	-18
2	2	0	61	59	4	6	0	23	-26	4	11	0	21	-19	10	2	1	6	9	-9	5	1	8	-11
3	2	0	114	111	5	6	0	47	50	1	12	0	9	8	-10	3	1	7	-12	-7	5	1	33	33
4	2	0	49	-49	6	6	0	16	14	3	12	0	29	-28	-7	3	1	45	46	-6	5	1	30	29
6	2	0	46	48	8	6	0	12	-18	-8	1	1	11	-11	-6	3	1	56	55	-5	5	1	19	-17
7	2	0	15	-15	9	6	0	8	-10	-7	1	1	47	49	-5	3	1	81	-79	-4	5	1	28	-25
10	2	0	17	15	1	7	0	26	27	-6	1	1	53	52	-4	3	1	8	-10	-1	5	1	91	94
1	3	0	10	9	2	7	0	23	24	-5	1	1	96	-98	-3	3	1	13	-12	0	5	1	27	-26
2	3	0	19	20	3	7	0	41	-42	-3	1	1	16	-14	-2	3	1	13	10	1	5	1	47	-50
3	3	0	43	-43	4	7	0	17	17	-2	1	1	20	-26	-1	3	1	102	103	2	5	1	25	-25
5	3	0	17	-19	5	7	0	13	-15	-1	1	1	171	184	0	3	1	8	6	3	5	1	41	-40
6	3	0	6	-10	6	7	0	17	-16	1	1	1	175	-188	1	3	1	89	-91	4	5	1	28	29
7	3	0	27	28	7	7	0	33	34	2	1	1	21	-18	2	3	1	33	-31	5	5	1	47	44
8	3	0	6	3	0	8	0	42	39	3	1	1	14	-16	3	3	1	25	21	6	5	1	21	-23
10	3	0	9	11	1	8	0	27	27	4	1	1	42	41	4	3	1	25	-20	7	5	1	8	-17
0	4	0	139	147	2	8	0	31	-33	5	1	1	51	52	5	3	1	41	42	8	5	1	16	-11
1	4	0	41	43	3	8	0	44	-45	6	1	1	34	-32	6	3	1	21	-20	10	5	1	20	20
2	4	0	40	-43	4	8	0	15	-16	7	1	1	45	-48	7	3	1	20	-19	-8	6	1	30	-30
4	4	0	46	-46	5	8	0	39	38	8	1	1	37	-39	8	3	1	25	-20	-7	6	1	10	-12

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 2

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	6	1	27	26	1	8	1	43	45	3	12	1	19	-17	11	1	2	11	-10	7	3	2	9	-10
-4	6	1	5	-3	2	8	1	55	-55	-11	0	2	10	-15	-11	2	2	14	-12	8	3	2	21	-23
-3	6	1	16	-16	4	8	1	36	36	-9	0	2	24	25	-8	2	2	20	21	10	3	2	11	6
-1	6	1	43	-41	5	8	1	12	-11	-8	0	2	17	14	-7	2	2	50	53	-10	4	2	12	-3
0	6	1	37	39	6	8	1	17	18	-7	0	2	54	56	-6	2	2	39	-40	-9	4	2	13	6
1	6	1	40	40	7	8	1	12	10	-6	0	2	64	-65	-5	2	2	72	-72	-8	4	2	23	27
2	6	1	23	-24	8	8	1	18	-21	-5	0	2	73	-72	-4	2	2	21	19	-7	4	2	37	36
3	6	1	20	-10	-7	9	1	8	5	-4	0	2	33	34	-3	2	2	30	-30	-6	4	2	50	-48
4	6	1	13	8	-6	9	1	14	13	-3	0	2	78	-75	-2	2	2	21	20	-5	4	2	56	-57
5	6	1	28	-31	-4	9	1	16	-17	-2	0	2	39	-35	-1	2	2	13	12	-4	4	2	19	18
6	6	1	22	21	-3	9	1	5	1	1	0	2	101	-100	0	2	2	197	-213	-3	4	2	19	20
7	6	1	36	39	-2	9	1	18	20	2	0	2	92	-88	1	2	2	31	30	-2	4	2	94	92
8	6	1	28	-28	0	9	1	22	-21	3	0	2	141	139	2	2	2	26	-26	-1	4	2	42	-41
-7	7	1	20	22	2	9	1	8	-4	4	0	2	79	77	3	2	2	69	64	0	4	2	146	-145
-6	7	1	9	11	3	9	1	5	-7	5	0	2	60	-59	4	2	2	20	20	1	4	2	43	-45
-4	7	1	38	-35	5	9	1	10	10	7	0	2	43	-42	5	2	2	24	-23	2	4	2	36	35
-3	7	1	13	-14	-6	10	1	18	16	8	0	2	8	6	7	2	2	34	-33	3	4	2	52	54
-2	7	1	10	11	-4	10	1	5	-1	9	0	2	45	45	9	2	2	34	33	4	4	2	36	36
-1	7	1	73	77	-3	10	1	17	-20	10	0	2	21	-21	10	2	2	10	-11	5	4	2	51	-50
0	7	1	12	13	1	10	1	14	17	11	0	2	13	-17	11	2	2	17	-18	6	4	2	23	-23
1	7	1	74	-73	2	10	1	16	-16	-5	1	2	4	-7	-10	3	2	10	8	7	4	2	11	-7
2	7	1	42	-44	6	10	1	16	12	-4	1	2	41	42	-7	3	2	11	6	8	4	2	8	7
3	7	1	23	-24	-4	11	1	22	-23	-3	1	2	36	34	-6	3	2	8	7	9	4	2	24	23
4	7	1	64	65	-3	11	1	20	-21	-2	1	2	24	-22	-5	3	2	25	-23	-8	5	2	12	-10
5	7	1	26	27	-2	11	1	29	31	-1	1	2	20	-18	-4	3	2	24	21	-7	5	2	13	14
6	7	1	24	-24	-1	11	1	17	16	2	1	2	27	24	-3	3	2	16	-17	-6	5	2	20	21
7	7	1	20	-20	0	11	1	8	-1	3	1	2	64	62	-2	3	2	58	56	-4	5	2	30	-30
9	7	1	8	10	1	11	1	18	-15	4	1	2	19	15	-1	3	2	16	-16	-3	5	2	4	3
-8	8	1	22	-20	2	11	1	22	-19	5	1	2	19	-20	0	3	2	112	107	-2	5	2	44	43
-6	8	1	16	16	4	11	1	28	28	6	1	2	21	-22	1	3	2	59	59	-1	5	2	22	22
-4	8	1	11	-11	-3	12	1	21	-19	7	1	2	21	-22	3	3	2	13	14	0	5	2	70	70
-2	8	1	21	-24	-2	12	1	16	-11	8	1	2	23	25	4	3	2	29	-29	1	5	2	7	-9
-1	8	1	7	-3	-1	12	1	9	5	9	1	2	8	8	5	3	2	21	20	2	5	2	29	-31
0	8	1	11	11	0	12	1	9	7	10	1	2	6	-1	6	3	2	28	29	3	5	2	64	65

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	5	2	26	26	6	7	2	20	21	2	11	2	26	-24	1	2	3	25	-26	9	4	3	12	4
5	5	2	16	-15	7	7	2	14	-13	3	11	2	7	3	2	2	3	26	26	-10	5	3	16	15
6	5	2	15	14	-8	8	2	12	9	-3	12	2	18	19	3	2	3	13	12	-8	5	3	19	18
7	5	2	14	-14	-5	8	2	11	-9	-2	12	2	17	17	6	2	3	12	-12	-7	5	3	28	-31
8	5	2	23	-21	-2	8	2	38	37	-1	12	2	14	-13	10	2	3	9	-2	-6	5	3	34	-33
-9	6	2	9	8	0	8	2	21	-10	3	12	2	10	11	-10	3	3	9	14	-5	5	3	14	15
-8	6	2	23	24	1	8	2	10	-11	-10	1	3	24	24	-8	3	3	26	25	-4	5	3	26	27
-7	6	2	15	15	2	8	2	10	-13	-8	1	3	25	25	-7	3	3	18	-10	-3	5	3	28	28
-6	6	2	17	-15	4	8	2	33	32	-7	1	3	14	-15	-6	3	3	33	-33	-1	5	3	61	-61
-5	6	2	32	-30	5	8	2	8	-5	-6	1	3	91	-91	-5	3	3	5	7	0	5	3	5	-6
-4	6	2	8	7	6	8	2	12	-15	-3	1	3	40	39	-4	3	3	19	20	1	5	3	37	37
-3	6	2	13	10	7	8	2	7	-5	-4	1	3	69	70	-3	3	3	50	51	2	5	3	51	51
-2	6	2	56	56	-7	9	2	18	16	-3	1	3	49	47	-2	3	3	22	-20	3	5	3	28	30
-1	6	2	8	-3	-4	9	2	20	-20	-2	1	3	72	-67	-1	3	3	68	-68	4	5	3	36	-35
0	6	2	64	-64	-2	9	2	16	18	-1	1	3	81	-78	0	3	3	13	-14	5	5	3	29	-30
1	6	2	21	-22	-1	9	2	14	-17	0	1	3	46	-46	1	3	3	31	31	8	5	3	29	28
2	6	2	17	-16	0	9	2	27	28	1	1	3	12	11	2	3	3	99	98	9	5	3	9	-9
3	6	2	37	35	2	9	2	30	-34	2	1	3	135	131	3	3	3	48	48	10	5	3	19	-20
4	6	2	41	44	3	9	2	42	41	3	1	3	86	85	4	3	3	60	-62	-9	6	3	12	11
5	6	2	43	-42	6	9	2	15	10	4	1	3	80	-78	5	3	3	30	-30	-8	6	3	9	0
6	6	2	19	-20	-4	10	2	20	-19	6	1	3	15	18	6	3	3	26	27	-6	6	3	14	14
7	6	2	8	-9	-3	10	2	24	26	7	1	3	16	-17	8	3	3	36	35	-5	6	3	35	-33
8	6	2	17	14	-2	10	2	27	29	8	1	3	51	50	10	3	3	31	-32	-3	6	3	43	44
9	6	2	19	20	-1	10	2	21	-20	10	1	3	38	-38	-7	4	3	9	9	-2	6	3	13	-12
-9	7	2	6	-1	0	10	2	15	-15	-9	2	3	11	-8	-5	4	3	34	-33	-1	6	3	12	9
-7	7	2	29	25	1	10	2	9	-13	-8	2	3	16	17	-3	4	3	29	30	0	6	3	26	25
-6	7	2	13	12	2	10	2	11	9	-7	2	3	16	19	-2	4	3	26	-26	1	6	3	40	-42
-5	7	2	9	-14	4	10	2	14	12	-6	2	3	9	-11	-1	4	3	45	43	3	6	3	48	49
-4	7	2	28	-27	5	10	2	17	-16	-5	2	3	24	-23	0	4	3	22	21	4	6	3	25	-27
-2	7	2	24	24	6	10	2	15	-16	-4	2	3	37	-37	1	4	3	44	-46	7	6	3	23	-22
0	7	2	63	63	-4	11	2	16	-17	-3	2	3	50	50	2	4	3	21	21	8	6	3	9	-6
1	7	2	8	1	-2	11	2	10	11	-2	2	3	19	16	3	4	3	49	51	9	6	3	11	10
2	7	2	60	-61	-1	11	2	9	7	-1	2	3	25	23	4	4	3	32	-32	-9	7	3	19	21
3	7	2	54	53	0	11	2	23	22	0	2	3	7	-7	7	4	3	25	-28	-8	7	3	6	4

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-7	7	3	34	-35	-2	10	3	11	13	7	0	4	40	41	-6	3	4	19	-20	0	5	4	32	-32
-6	7	3	31	-32	-1	10	3	8	11	8	0	4	8	6	-5	3	4	32	-34	1	5	4	55	-55
-4	7	3	36	34	1	10	3	45	-47	9	0	4	24	-26	-4	3	4	32	31	2	5	4	44	43
-3	7	3	29	30	2	10	3	10	8	10	0	4	11	-15	-3	3	4	15	-13	3	5	4	9	-11
-1	7	3	61	-64	3	10	3	25	22	-6	1	4	20	-21	-2	3	4	45	-43	4	5	4	9	-13
0	7	3	11	12	-3	11	3	25	26	-5	1	4	6	8	-1	3	4	21	-20	7	5	4	9	-8
1	7	3	12	11	-2	11	3	11	-10	-4	1	4	39	37	0	3	4	85	-85	9	5	4	10	13
2	7	3	39	38	-1	11	3	25	-22	-2	1	4	153	-145	1	3	4	20	-23	10	5	4	13	-11
3	7	3	36	36	1	11	3	9	14	-1	1	4	61	59	2	3	4	61	60	-8	6	4	16	-18
4	7	3	23	-24	2	11	3	20	16	0	1	4	31	-29	3	3	4	17	-15	-7	6	4	32	-32
5	7	3	34	-33	3	11	3	11	11	1	1	4	37	37	-8	4	4	17	-15	-6	6	4	9	9
6	7	3	8	-7	5	11	3	23	-22	2	1	4	9	7	-7	4	4	41	-43	-5	6	4	35	37
-7	8	3	6	8	-3	12	3	13	14	3	1	4	25	-24	-6	4	4	10	8	-2	6	4	51	-53
-5	8	3	25	-25	-2	12	3	11	7	4	1	4	9	-7	-5	4	4	44	44	-1	6	4	6	5
-3	8	3	61	60	1	12	3	19	-16	5	1	4	13	-14	-4	4	4	36	37	0	6	4	50	51
-2	8	3	31	-30	2	12	3	7	9	6	1	4	17	15	-3	4	4	33	-32	1	6	4	17	16
0	8	3	21	24	3	12	3	12	11	9	1	4	12	13	-2	4	4	66	-68	2	6	4	24	25
1	8	3	45	-45	-11	0	4	26	25	-11	2	4	20	18	-1	4	4	41	-39	3	6	4	54	-55
2	8	3	7	8	-10	0	4	17	16	-10	2	4	9	-2	0	4	4	23	23	4	6	4	19	-21
3	8	3	36	34	-9	0	4	15	-15	-9	2	4	21	-22	1	4	4	60	60	5	6	4	8	1
4	8	3	12	-16	-8	0	4	44	-46	-7	2	4	37	-29	2	4	4	66	65	6	6	4	17	16
5	8	3	11	-9	-7	0	4	64	-64	-6	2	4	31	30	3	4	4	92	-92	7	6	4	15	16
7	8	3	12	-9	-6	0	4	21	21	-2	2	4	36	-36	4	4	4	55	-55	9	6	4	22	-23
-5	9	3	17	-18	-5	0	4	179	178	-1	2	4	7	8	5	4	4	16	18	-8	7	4	6	-3
-3	9	3	39	37	-4	0	4	17	15	0	2	4	87	-85	7	4	4	23	25	-6	7	4	11	-9
-2	9	3	13	-7	-3	0	4	147	-144	2	2	4	53	52	9	4	4	31	-31	-5	7	4	43	-44
-1	9	3	23	-24	-2	0	4	253	-257	3	2	4	104	-103	-10	5	4	10	11	-4	7	4	57	57
1	9	3	23	25	-1	0	4	58	54	4	2	4	30	-55	-9	5	4	18	-18	-3	7	4	10	13
3	9	3	18	16	0	0	4	141	144	5	2	4	63	61	-6	5	4	17	-14	-2	7	4	58	-62
4	9	3	8	-16	1	0	4	23	-20	6	2	4	10	-17	-5	5	4	21	-22	-1	7	4	22	22
5	9	3	7	-12	2	0	4	83	81	7	2	4	30	29	-4	5	4	26	20	0	7	4	50	-50
-5	10	3	28	-29	3	0	4	216	-216	8	2	4	14	13	-3	5	4	33	-31	1	7	4	25	-27
-4	10	3	10	-7	4	0	4	75	-72	9	2	4	32	-30	-2	5	4	43	-44	2	7	4	43	44
-3	10	3	38	33	5	0	4	62	59	10	2	4	9	-8	-1	5	4	16	16	4	7	4	21	-19

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 5

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	7	4	19	-18	0	11	4	24	-22	6	2	5	6	7	9	4	5	13	10	-7	7	5	19	17
9	7	4	8	7	2	11	4	24	22	7	2	5	9	7	10	4	5	23	-22	-6	7	5	33	33
-8	8	4	23	-25	4	11	4	10	-7	9	2	5	7	-6	-10	5	5	10	-7	-5	7	5	14	15
-7	8	4	7	-10	-2	12	4	26	-23	10	2	5	11	-9	-9	5	5	9	-14	-4	7	5	35	-32
-6	8	4	14	14	0	12	4	23	20	-10	3	5	26	-23	-8	5	5	11	-14	-3	7	5	46	-47
-5	8	4	27	24	1	12	4	10	15	-9	3	5	17	-15	-7	5	5	9	10	-2	7	5	8	-5
-4	8	4	19	19	-10	1	5	17	-19	-8	3	5	16	-15	-6	5	5	35	37	-1	7	5	55	55
-3	8	4	17	-15	-9	1	5	23	-23	-7	3	5	19	19	-5	5	5	22	21	0	7	5	27	29
-2	8	4	46	-47	-8	1	5	14	-12	-6	3	5	39	38	-4	5	5	29	-26	1	7	5	16	-15
0	8	4	42	42	-6	1	5	33	34	-5	3	5	16	15	-3	5	5	67	-67	2	7	5	38	-39
1	8	4	33	34	-5	1	5	56	54	-4	3	5	34	-35	-1	5	5	40	41	3	7	5	31	-31
3	8	4	27	-27	-4	1	5	34	-34	-3	3	5	70	-70	0	5	5	19	20	4	7	5	34	33
4	8	4	20	-22	-3	1	5	106	-102	-2	3	5	53	50	1	5	5	16	14	7	7	5	17	-19
6	8	4	6	12	-1	1	5	106	103	-1	3	5	35	-32	2	5	5	39	-39	8	7	5	11	-21
8	8	4	11	-6	0	1	5	55	-55	0	3	5	29	27	3	5	5	51	-53	-9	8	5	8	3
-6	9	4	10	-4	1	1	5	37	35	1	3	5	20	21	4	5	5	48	40	-6	8	5	18	-16
-5	9	4	21	-21	2	1	5	133	-120	2	3	5	63	-62	5	5	5	19	13	-5	8	5	19	19
-4	9	4	32	33	3	1	5	116	-119	3	3	5	73	-71	0	5	5	24	-23	-4	8	5	25	27
-2	9	4	32	-29	4	1	5	70	69	4	3	5	30	31	-9	6	5	14	-15	-3	8	5	54	-55
-1	9	4	14	15	5	1	5	64	62	5	3	5	38	39	-8	6	5	9	-5	-2	8	5	5	-10
0	9	4	33	-36	7	1	5	15	16	7	3	5	26	28	-6	6	5	27	-23	-1	8	5	22	21
1	9	4	5	-5	8	1	5	23	-26	8	3	5	27	-26	-5	6	5	29	27	0	8	5	6	3
2	9	4	26	28	10	1	5	19	21	-7	4	5	15	13	-4	6	5	40	42	1	8	5	22	20
3	9	4	6	-8	-8	2	5	23	24	-6	4	5	24	-25	-3	6	5	54	-50	2	8	5	8	-13
4	9	4	8	-7	-6	2	5	22	-21	-5	4	5	39	38	-2	6	5	10	-11	3	8	5	9	-4
5	9	4	22	-19	-5	2	5	8	-5	-4	4	5	18	17	-1	6	5	33	-30	6	8	5	27	25
-4	10	4	11	12	-3	2	5	42	-41	-3	4	5	60	-59	0	6	5	6	-11	8	8	5	10	6
-3	10	4	11	12	-2	2	5	38	33	-2	4	5	19	-10	1	6	5	36	35	-7	9	5	33	15
0	10	4	8	9	-1	2	5	13	-13	-1	4	5	12	10	2	6	5	36	36	-6	9	5	9	4
1	10	4	13	16	0	2	5	74	-74	0	4	5	34	-33	3	6	5	22	-21	-5	9	5	9	-9
4	10	4	19	-21	1	2	5	62	59	2	4	5	48	47	4	6	5	17	-15	-4	9	5	18	16
6	10	4	19	16	2	2	5	28	-27	3	4	5	20	-18	6	6	5	19	20	-2	9	5	15	-15
-4	11	4	32	30	3	2	5	14	14	5	4	5	15	15	8	6	5	7	5	0	9	5	30	28
-2	11	4	11	-12	5	2	5	24	24	6	4	5	16	17	-8	7	5	16	-17	3	9	5	6	-8

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 6

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	9	5	12	-10	10	0	6	24	26	-5	3	6	55	54	-1	5	6	33	32	7	7	6	9	-9
5	9	5	15	17	-11	1	6	8	-2	-4	3	6	5	-5	0	5	6	21	-16	-7	8	6	20	17
-4	10	5	16	18	-8	1	6	14	14	-3	3	6	21	-21	1	5	6	21	-22	-5	8	6	17	-18
-3	10	5	14	-11	-4	1	6	28	-27	-2	3	6	34	-33	2	5	6	20	-20	-3	8	6	22	-24
-1	10	5	21	-22	-3	1	6	21	19	-1	3	6	56	-57	3	5	6	11	-11	-2	8	6	16	15
1	10	5	25	24	-2	1	6	45	43	0	3	6	24	26	5	5	6	40	42	-1	8	6	28	25
2	10	5	24	24	-1	1	6	55	54	1	3	6	64	61	7	5	6	10	-14	0	8	6	7	3
3	10	5	11	-10	0	1	6	84	-80	2	3	6	18	-16	8	5	6	12	12	1	8	6	36	-37
6	10	5	16	16	1	1	6	89	-86	3	3	6	47	-44	-9	6	6	8	-4	2	8	6	13	-13
-5	11	5	8	2	2	1	6	25	-24	4	3	6	39	-40	-8	6	6	17	15	4	8	6	18	17
-4	11	5	13	-10	3	1	6	88	85	5	3	6	51	52	-7	6	6	23	23	5	8	6	21	20
-3	11	5	14	-15	4	1	6	14	11	7	3	6	16	18	-6	6	6	8	14	6	8	6	9	-9
-1	11	5	24	22	5	1	6	8	11	8	3	6	9	2	-5	6	6	28	-30	7	8	6	21	-19
0	11	5	21	18	6	1	6	41	-40	9	3	6	8	-9	-4	6	6	48	-48	8	8	6	8	-2
1	11	5	21	-19	7	1	6	8	2	-8	4	6	21	19	-2	6	6	54	51	-6	9	6	7	-7
2	11	5	9	-10	-10	2	6	20	-22	-7	4	6	31	30	-1	6	6	29	26	-5	9	6	17	17
-2	12	5	8	-7	-9	2	6	24	27	-5	4	6	24	-25	0	6	6	15	-16	-4	9	6	20	-18
0	12	5	10	2	-7	2	6	31	30	-4	4	6	46	-46	1	6	6	36	-36	-3	9	6	8	-10
1	12	5	23	21	-6	2	6	6	4	-3	4	6	40	39	2	6	6	46	-46	-2	9	6	15	15
2	12	5	13	-8	-4	2	6	32	-33	-2	4	6	80	80	3	6	6	69	71	0	9	6	25	23
-11	0	6	10	-12	-3	2	6	7	9	-1	4	6	25	-22	4	6	6	32	32	3	9	6	9	-10
-10	0	6	24	-22	-2	2	6	134	134	0	4	6	6	4	6	6	6	10	-10	4	9	6	8	-4
-7	0	6	40	41	-1	2	6	34	31	1	4	6	9	-9	7	6	6	27	-25	5	9	6	24	23
-6	0	6	26	26	0	2	6	17	14	2	4	6	19	-20	9	6	6	13	14	7	9	6	10	-12
-4	0	6	93	-91	1	2	6	6	2	3	4	6	45	45	-9	7	6	23	-22	-5	10	6	24	-24
-3	0	6	16	17	2	2	6	74	-73	4	4	6	40	50	-8	7	6	18	15	-4	10	6	10	-6
-2	0	6	202	202	3	2	6	75	73	7	4	6	8	-13	-5	7	6	17	19	-3	10	6	9	3
-1	0	6	72	65	4	2	6	77	78	9	4	6	13	13	-4	7	6	17	-16	-1	10	6	12	13
0	0	6	7	6	6	2	6	26	-26	10	4	6	13	7	-3	7	6	34	-34	0	10	6	15	-13
2	0	6	89	-87	7	2	6	21	-22	-9	5	6	22	-23	0	7	6	35	37	1	10	6	35	-37
3	0	6	88	87	8	2	6	10	8	-3	5	6	38	38	1	7	6	13	-16	2	10	6	15	17
4	0	6	73	70	9	2	6	9	11	-4	5	6	56	-54	3	7	6	9	-14	3	10	6	8	9
7	0	6	39	-36	-10	3	6	6	-10	-3	5	6	17	-17	4	7	6	29	-30	4	10	6	13	4
8	0	6	16	18	-9	3	6	11	12	-2	5	6	23	23	5	7	6	44	43	-5	11	6	18	17

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	11	6	22	-20	4	2	7	18	17	-8	5	7	18	16	-3	7	7	45	46	-1	10	7	21	22
-3	11	6	15	-15	5	2	7	10	-5	-7	5	7	11	-12	-2	7	7	10	9	1	10	7	12	-14
0	11	6	28	27	6	2	7	10	-17	-6	5	7	21	-20	-1	7	7	7	-14	2	10	7	9	-4
1	12	6	29	-27	7	2	7	27	27	-5	5	7	24	-26	0	7	7	38	-38	3	10	7	23	-23
2	12	6	10	3	9	2	7	10	-11	-3	5	7	60	61	1	7	7	17	-16	4	10	7	23	20
-9	1	7	25	28	-10	3	7	10	-13	-2	5	7	19	19	2	7	7	26	26	5	10	7	25	24
-8	1	7	21	31	-9	3	7	20	22	-1	5	7	22	-19	3	7	7	33	32	-4	11	7	12	16
-7	1	7	41	-43	-7	3	7	22	-19	0	5	7	52	-52	6	7	7	24	-23	0	11	7	29	-31
-6	1	7	30	-29	-5	3	7	37	-35	1	5	7	14	-13	8	7	7	13	10	2	11	7	27	30
-5	1	7	34	-34	-4	3	7	6	-8	2	5	7	23	25	-8	8	7	14	14	3	11	7	9	-4
-4	1	7	6	4	-3	3	7	93	94	3	5	7	71	69	-4	8	7	7	-9	0	12	7	16	-13
-3	1	7	96	96	-2	3	7	19	20	4	5	7	23	-20	-3	8	7	6	9	-10	0	8	28	32
-2	1	7	96	91	-1	3	7	67	-66	5	5	7	27	-26	-2	8	7	13	14	-9	0	8	23	22
-1	1	7	65	-62	1	3	7	15	13	6	5	7	20	-20	-1	8	7	23	25	-8	0	8	34	-34
0	1	7	13	-11	2	3	7	8	12	7	5	7	11	15	0	8	7	40	-41	-7	0	8	67	-68
1	1	7	27	-26	3	3	7	49	49	8	5	7	17	17	1	8	7	16	-15	-6	0	8	35	33
2	1	7	43	42	4	3	7	9	-8	-6	6	7	7	9	2	8	7	23	26	-4	0	8	45	44
3	1	7	55	57	5	3	7	54	-54	-5	6	7	7	3	3	8	7	14	-12	-3	0	8	81	76
5	1	7	62	-61	6	3	7	26	-24	-4	6	7	15	-19	4	8	7	15	13	-2	0	8	122	-121
6	1	7	44	-42	8	3	7	20	21	-3	6	7	18	-20	5	8	7	11	7	-1	0	8	73	-70
7	1	7	8	-8	9	3	7	9	-2	-2	6	7	21	21	6	8	7	26	-26	0	0	8	14	13
8	1	7	28	27	10	3	7	9	-2	-1	6	7	29	32	7	8	7	11	15	1	0	8	53	53
-10	2	7	24	-26	-8	4	7	6	-3	0	6	7	7	-10	-6	9	7	24	-22	2	0	8	59	59
-9	2	7	8	5	-4	4	7	26	-25	1	6	7	20	-18	-5	9	7	13	-12	3	0	8	46	-44
-8	2	7	21	22	-3	4	7	13	12	2	6	7	17	-16	-4	9	7	22	23	4	0	8	19	-19
-7	2	7	8	-8	-2	4	7	12	13	3	6	7	39	-36	0	9	7	29	-27	5	0	8	81	-79
-5	2	7	9	-2	-1	4	7	22	20	4	6	7	36	35	1	9	7	8	-6	6	0	8	8	13
-4	2	7	20	-20	0	4	7	49	-47	5	6	7	36	35	2	9	7	23	23	7	0	8	26	27
-3	2	7	27	27	3	4	7	35	-35	6	6	7	36	-37	3	9	7	13	14	8	0	8	10	-14
-2	2	7	33	30	4	4	7	17	17	-7	7	7	13	13	6	9	7	17	-16	-9	1	8	10	10
-1	2	7	17	-16	5	4	7	27	26	-8	7	7	12	13	-6	10	7	8	9	-8	1	8	8	-1
0	2	7	52	-50	6	4	7	23	-21	-7	7	7	6	-4	-4	10	7	14	-10	-7	1	8	28	-26
2	2	7	5	4	8	4	7	15	11	-6	7	7	30	-30	-3	10	7	8	-2	-6	1	8	15	16
3	2	7	26	-27	-9	5	7	15	16	-5	7	7	14	-13	-2	10	7	13	11	-4	1	8	35	35

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 8

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	1	8	7	3	-4	3	8	17	17	2	5	8	21	-21	-1	8	8	17	-16	-7	1	9	22	21
-1	1	8	21	-21	-3	3	8	19	16	4	5	8	62	63	0	8	8	21	-19	-6	1	9	28	30
0	1	8	19	-20	-2	3	8	88	86	5	5	8	27	-27	1	8	8	37	23	-5	1	9	30	23
1	1	8	49	50	-1	3	8	39	-26	-9	6	8	16	16	2	8	8	26	26	-4	1	9	21	24
2	1	8	16	17	0	3	8	6	-3	-8	6	8	13	-13	3	8	8	29	-17	-3	1	9	68	-68
3	1	8	13	11	1	3	8	26	28	-7	6	8	24	-23	4	8	8	8	-11	-2	1	9	91	-89
4	1	8	16	-14	2	3	8	14	-17	-5	6	8	13	14	5	8	8	8	-8	-1	1	9	62	61
5	1	8	33	-32	4	3	8	50	52	-4	6	8	26	26	7	8	8	14	12	0	1	9	51	52
6	1	8	7	11	5	3	8	40	-40	-3	6	8	33	33	-6	9	8	10	-9	1	1	9	58	58
9	1	8	9	-7	7	3	8	8	14	-2	6	8	57	-55	-2	9	8	26	25	2	1	9	36	-35
10	1	8	10	5	9	3	8	8	-4	-1	6	8	19	-20	-1	9	8	8	-10	3	1	9	19	-20
-10	2	8	8	10	-10	4	8	15	12	0	6	8	11	-14	0	9	8	38	-42	4	1	9	8	-14
-9	2	8	24	22	-9	4	8	30	30	1	6	8	33	33	1	9	8	35	34	5	1	9	23	21
-8	2	8	11	-12	-8	4	8	24	-23	2	6	8	22	24	2	9	8	13	-12	6	1	9	51	52
-7	2	8	37	-37	-7	4	8	26	-26	4	6	8	34	-36	3	9	8	18	18	8	1	9	41	-39
-6	2	8	15	17	-6	4	8	58	58	5	6	8	22	-24	4	9	8	24	26	-7	2	9	18	-19
-5	2	8	28	-27	-5	4	8	56	54	6	6	8	16	16	5	9	8	24	-22	-6	2	9	15	14
-4	2	8	55	55	-4	4	8	84	-81	7	6	8	23	25	6	9	8	14	-11	-2	2	9	42	40
-3	2	8	55	56	-1	4	8	60	-58	-6	7	8	9	-9	-5	10	8	9	13	-1	2	9	75	-72
-2	2	8	61	-62	0	4	8	10	11	-4	7	8	25	23	-4	10	8	17	13	0	2	9	60	59
-1	2	8	40	-41	1	4	8	24	25	-3	7	8	11	9	-3	10	8	10	-9	1	2	9	24	25
0	2	8	13	11	2	4	8	24	24	-2	7	8	41	41	-1	10	8	19	-16	2	2	9	9	-10
1	2	8	23	22	4	4	8	34	-33	-1	7	8	16	-14	0	10	8	8	-10	3	2	9	7	5
2	2	8	35	36	5	4	8	33	-33	0	7	8	41	-43	1	10	8	22	22	4	2	9	26	-26
3	2	8	22	-22	6	4	8	8	8	1	7	8	40	43	2	10	8	10	12	5	2	9	23	-22
4	2	8	48	-48	7	4	8	27	29	4	7	8	22	23	3	10	8	14	-15	6	2	9	17	19
5	2	8	57	-55	8	4	8	8	-8	5	7	8	22	-22	5	10	8	11	3	8	2	9	12	-17
6	2	8	7	12	-9	5	8	7	12	7	7	8	17	18	-2	11	8	16	17	9	2	9	13	-11
7	2	8	50	46	-6	5	8	9	9	-8	8	8	11	-5	0	11	8	23	-22	-10	3	9	17	18
8	2	8	16	-16	-5	5	8	19	16	-7	8	8	10	-11	1	11	8	11	12	-9	3	9	35	-31
9	2	8	8	-10	-4	5	8	12	-11	-6	8	8	17	-17	3	11	8	10	7	-7	3	9	29	27
10	2	8	12	-9	-2	5	8	64	63	-9	8	8	26	29	-10	1	9	32	32	-6	3	9	15	11
-10	3	8	13	-12	0	5	8	14	-15	-4	8	8	29	28	-9	1	9	10	-10	-5	3	9	20	21
-7	3	8	12	-9	1	5	8	36	37	-2	8	8	19	-17	-8	1	9	41	-41	-4	3	9	23	23

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 9

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	3	9	33	-32	3	5	9	27	-30	3	8	9	24	21	3	0	10	35	35	9	2	10	9	3
-2	3	9	78	-76	4	5	9	20	-20	4	8	9	23	-29	4	0	10	20	-21	-8	3	10	21	-19
0	3	9	78	79	5	5	9	10	11	5	8	9	8	-13	5	0	10	55	56	-7	3	10	20	-21
1	3	9	8	12	6	5	9	41	41	6	8	9	16	15	6	0	10	8	7	-3	3	10	24	22
2	3	9	7	1	8	5	9	19	-19	7	8	9	14	11	7	0	10	45	-43	-2	3	10	63	-63
3	3	9	27	-26	-8	6	9	8	-4	-7	9	9	14	-14	8	0	10	9	-5	-1	3	10	34	-34
4	3	9	14	-14	-7	6	9	21	-21	-5	9	9	29	30	9	0	10	12	8	0	3	10	48	51
6	3	9	50	46	-5	6	9	17	20	-3	9	9	28	-27	-7	1	10	9	9	1	3	10	8	-1
7	3	9	14	9	-4	6	9	10	-7	-2	9	9	7	-1	-6	1	10	20	19	2	3	10	16	15
8	3	9	32	-32	-3	6	9	25	24	0	9	9	23	23	-5	1	10	39	-36	4	3	10	33	-30
-8	4	9	8	2	-1	6	9	45	-46	1	9	9	13	13	-4	1	10	44	-42	5	3	10	19	-20
-7	4	9	23	-20	0	6	9	20	20	3	9	9	26	-27	-3	1	10	23	20	8	3	10	20	-15
-6	4	9	20	19	1	6	9	20	20	-5	10	9	7	4	-2	1	10	27	25	-9	4	10	24	-24
-5	4	9	5	-5	2	6	9	19	-20	-3	10	9	31	29	-1	1	10	31	29	-7	4	10	19	22
-4	4	9	12	-10	3	6	9	26	27	-1	10	9	38	-37	0	1	10	7	0	-6	4	10	8	-13
-3	4	9	51	49	5	6	9	31	-34	0	10	9	10	8	1	1	10	59	-58	-4	4	10	33	-31
-1	4	9	36	-35	7	6	9	9	2	1	10	9	8	13	3	1	10	22	20	-3	4	10	37	-35
0	4	9	30	32	-8	7	9	17	-17	3	10	9	19	19	5	1	10	7	5	-1	4	10	32	32
1	4	9	20	20	-6	7	9	18	18	5	10	9	15	-17	6	1	10	11	-5	0	4	10	47	47
2	4	9	17	-18	-5	7	9	20	23	-3	11	9	14	-12	-9	2	10	36	-34	1	4	10	38	-39
3	4	9	19	21	-4	7	9	6	4	-1	11	9	6	-6	-7	2	10	39	40	2	4	10	26	-29
5	4	9	42	-43	-3	7	9	31	-31	1	11	9	22	20	-4	2	10	72	-73	4	4	10	6	8
6	4	9	10	6	-2	7	9	19	-19	3	11	9	22	-21	-3	2	10	72	-71	5	4	10	25	25
7	4	9	9	-7	0	7	9	20	22	-9	0	10	38	-39	-2	2	10	30	31	6	4	10	8	11
-9	5	9	13	-14	1	7	9	26	28	-7	0	10	49	51	-1	2	10	54	55	7	4	10	40	-39
-8	5	9	28	-28	2	7	9	21	-22	-6	0	10	16	-16	0	2	10	26	27	9	4	10	10	6
-6	5	9	33	30	3	7	9	29	-31	-5	0	10	7	-6	1	2	10	79	-81	-8	5	10	14	-14
-5	5	9	16	16	6	7	9	25	24	-4	0	10	85	-83	2	2	10	46	-47	-7	5	10	9	-9
-4	5	9	19	20	-7	8	9	18	-15	-3	0	10	44	-43	3	2	10	26	26	-6	5	10	26	26
-3	5	9	57	-58	-5	8	9	17	21	-2	0	10	6	-4	4	2	10	9	9	-5	5	10	9	-17
-2	5	9	35	-32	-1	8	9	33	-37	-1	0	10	17	-15	5	2	10	47	48	-4	5	10	29	-30
0	5	9	31	32	0	8	9	25	23	0	0	10	44	43	6	2	10	12	11	-3	5	10	24	23
1	5	9	17	19	1	8	9	30	31	1	0	10	16	-17	7	2	10	45	-44	-2	5	10	53	-49
2	5	9	14	-16	2	8	9	16	-18	2	0	10	55	-55	8	2	10	8	-11	-1	5	10	23	21

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 10

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	5	10	33	33	-4	8	10	23	-25	2	1	11	32	36	-5	4	11	26	-28	-4	7	11	12	-11
1	5	10	10	-11	-3	8	10	15	-19	3	1	11	28	29	-4	4	11	11	12	-3	7	11	30	31
2	5	10	29	-32	-2	8	10	16	16	4	1	11	8	10	-2	4	11	45	-45	-2	7	11	16	15
4	5	10	13	-13	-1	8	10	16	17	5	1	11	39	39	-1	4	11	29	31	-1	7	11	17	18
8	5	10	12	-8	0	8	10	22	22	6	1	11	42	-42	0	4	11	21	24	0	7	11	5	-5
-9	6	10	27	-29	2	8	10	17	-22	7	1	11	13	-17	1	4	11	13	-12	1	7	11	27	-29
-7	6	10	17	15	4	8	10	16	18	8	1	11	22	21	5	4	11	8	7	2	7	11	8	-9
-6	6	10	27	28	5	8	10	15	13	9	1	11	15	14	6	4	11	9	11	3	7	11	8	9
-5	6	10	20	-22	6	8	10	12	-5	-3	2	11	9	-10	8	4	11	16	-15	4	7	11	18	20
-4	6	10	36	-36	-6	9	10	17	12	-7	2	11	19	18	-9	5	11	8	-6	6	7	11	24	-22
-3	6	10	29	-28	-3	9	10	17	17	-5	2	11	19	-19	-8	5	11	22	22	-7	8	11	10	19
-2	6	10	43	42	-2	9	10	27	-25	-3	2	11	11	13	-7	5	11	19	17	-6	8	11	10	10
-1	6	10	25	24	0	9	10	24	23	-2	2	11	12	-13	-5	5	11	50	-50	-5	8	11	26	-26
0	6	10	29	28	4	9	10	14	-12	0	2	11	8	2	-3	5	11	31	30	-4	8	11	7	8
1	6	10	26	-24	-4	10	10	23	-25	2	2	11	20	18	-2	5	11	45	44	-2	8	11	8	-8
2	6	10	36	-37	-3	10	10	8	5	5	2	11	14	-11	-1	5	11	19	20	-1	8	11	15	17
3	6	10	15	16	-2	10	10	15	16	6	2	11	19	21	0	5	11	43	-42	0	9	11	14	-13
4	6	10	8	2	-1	10	10	9	10	3	2	11	17	-19	1	5	11	55	-55	1	8	11	8	-8
5	6	10	21	20	0	10	10	6	2	-8	3	11	20	20	2	5	11	37	39	4	8	11	7	8
7	6	10	23	-23	2	10	10	23	-21	-6	3	11	21	-17	3	5	11	21	20	5	8	11	6	-4
8	6	10	11	-7	4	10	10	25	26	-5	3	11	30	-29	5	5	11	8	6	6	8	11	10	10
-8	7	10	11	-18	-2	11	10	20	-26	-3	3	11	27	28	6	5	11	29	-28	-6	9	11	10	7
-7	7	10	9	-9	0	11	10	22	22	-1	3	11	32	31	8	5	11	15	14	-5	9	11	17	-13
-6	7	10	24	21	-10	1	11	24	-25	0	3	11	31	-30	-9	6	11	17	-20	-4	9	11	14	-15
-5	7	10	8	-3	-8	1	11	30	28	1	3	11	60	-71	-7	6	11	27	27	-3	9	11	25	25
-4	7	10	5	-7	-7	1	11	9	14	2	3	11	29	28	-5	6	11	8	-10	-2	9	11	24	23
-2	7	10	45	-46	-6	1	11	20	-20	3	3	11	34	34	-3	6	11	27	-23	0	9	11	17	-17
0	7	10	41	42	-5	1	11	54	-54	4	3	11	9	3	-1	6	11	43	42	2	9	11	10	-11
1	7	10	19	-22	-4	1	11	15	-17	5	3	11	9	6	0	6	11	14	14	3	9	11	28	27
4	7	10	26	-27	-3	1	11	30	32	6	3	11	28	-27	1	6	11	29	-31	5	9	11	19	-19
5	7	10	7	8	-2	1	11	36	34	7	3	11	14	-17	4	6	11	22	20	-4	10	11	12	7
7	7	10	12	10	-1	1	11	21	23	8	3	11	29	27	8	6	11	15	-16	-3	10	11	16	-17
-6	8	10	13	14	0	1	11	46	-49	-8	4	11	18	-17	-8	7	11	14	16	-2	10	11	17	-14
-5	8	10	12	7	1	1	11	93	-96	-7	4	11	25	23	-5	7	11	25	-24	-1	10	11	30	25

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 11

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	10	11	12	12	-6	2	12	25	-26	4	4	12	18	19	7	7	12	16	-19	-8	2	13	6	-5
2	10	11	14	-16	-4	2	12	85	84	5	4	12	17	-16	-6	8	12	18	-20	-6	2	13	20	-22
3	10	11	11	-11	-2	2	12	17	20	6	4	12	11	-13	-4	8	12	16	16	-5	2	13	14	14
-10	0	12	8	1	-1	2	12	14	-13	7	4	12	11	11	-3	8	12	23	23	-4	2	13	10	9
-9	0	12	22	25	0	2	12	103	-104	8	4	12	21	17	-1	8	12	17	-21	-3	2	13	8	-5
-8	0	12	25	27	1	2	12	55	57	-7	5	12	22	24	0	8	12	22	-22	-2	2	13	27	-23
-7	0	12	12	-10	2	2	12	82	84	-5	5	12	15	-14	2	8	12	17	17	-1	2	13	19	-18
-6	0	12	27	-27	3	2	12	16	-15	-3	5	12	31	-30	5	8	12	24	-24	1	2	13	9	11
-4	0	12	97	93	4	2	12	12	-10	-1	5	12	25	26	-5	9	12	8	-11	2	2	13	31	29
-3	0	12	31	32	5	2	12	18	-19	0	5	12	7	5	-2	9	12	24	23	3	2	13	14	-13
-2	0	12	6	8	6	2	12	10	-7	1	5	12	30	-31	0	9	12	15	-15	4	2	13	35	-37
0	0	12	103	-102	7	2	12	34	35	2	5	12	23	-23	1	9	12	12	-13	5	2	13	27	27
1	0	12	56	55	8	2	12	21	22	3	5	12	31	30	3	9	12	25	26	6	2	13	9	11
2	0	12	37	37	9	2	12	10	-1	4	5	12	10	14	-4	10	12	6	-1	7	2	13	9	3
4	0	12	30	32	-7	3	12	28	28	7	5	12	27	-28	-3	10	12	17	18	-8	3	13	6	-2
5	0	12	10	-10	-6	3	12	19	-20	-6	6	12	15	-19	-2	10	12	9	-9	-7	3	13	36	-35
6	0	12	19	-21	-5	3	12	17	-20	-5	6	12	18	-17	-1	10	12	20	-21	-5	3	13	69	69
7	0	12	20	20	-4	3	12	6	4	-4	6	12	43	44	0	10	12	8	6	-3	3	13	23	-21
8	0	12	20	22	-3	3	12	11	-11	-3	6	12	19	17	1	10	12	8	-2	-2	3	13	13	-14
9	0	12	10	15	0	3	12	11	-13	-1	6	12	29	-30	3	10	12	18	16	-1	3	13	41	-42
-6	1	12	13	-12	1	3	12	21	-22	0	6	12	38	-38	-7	1	13	32	-32	1	3	13	71	72
-5	1	12	18	-20	2	3	12	18	17	1	6	12	29	28	-6	1	13	9	-10	3	3	13	22	-19
-4	1	12	24	22	3	3	12	32	37	2	6	12	39	38	-5	1	13	64	66	4	3	13	9	-16
-3	1	12	16	16	4	3	12	17	-20	5	6	12	25	-25	-4	1	13	10	9	5	3	13	20	-23
-2	1	12	12	-13	6	3	12	17	16	-6	7	12	25	-26	-3	1	13	40	-38	6	3	13	29	28
-1	1	12	23	-22	8	3	12	10	1	-5	7	12	21	-20	-1	1	13	63	-63	7	3	13	18	17
0	1	12	17	-15	-9	4	12	17	18	-3	7	12	10	-11	0	1	13	9	10	-9	4	13	6	-10
1	1	12	4	6	-8	4	12	9	10	-2	7	12	17	15	1	1	13	87	88	-6	4	13	24	-23
2	1	12	14	13	-6	4	12	33	-32	-1	7	12	11	-10	2	1	13	31	-30	-5	4	13	9	-14
3	1	12	21	21	-5	4	12	11	10	1	7	12	14	-15	3	1	13	30	-28	-4	4	13	17	16
4	1	12	21	-19	-4	4	12	51	51	2	7	12	12	11	4	1	13	13	12	-3	4	13	5	-3
6	1	12	11	10	-1	4	12	17	18	3	7	12	19	21	5	1	13	9	-10	-2	4	13	12	-13
-9	2	12	19	18	0	4	12	61	-62	5	7	12	6	-3	6	1	13	18	20	-1	4	13	24	22
-8	2	12	18	18	2	4	12	41	43	6	7	12	18	17	7	1	13	11	11	0	4	13	25	-26

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 12

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	4	13	26	-26	-1	7	13	26	-23	-5	1	14	10	-4	-7	4	14	10	-14	-4	7	14	17	15
2	4	13	14	12	0	7	13	17	16	-2	1	14	9	-9	-6	4	14	33	31	0	7	14	10	-10
3	4	13	34	33	1	7	13	22	24	-1	1	14	25	24	-5	4	14	34	36	1	7	14	20	16
4	4	13	16	-17	4	7	13	9	-15	2	1	14	7	5	-4	4	14	46	-49	2	7	14	25	26
5	4	13	22	20	-6	8	13	19	-17	3	1	14	15	-18	-3	4	14	11	-10	3	7	14	35	-37
6	4	13	18	-15	-4	8	13	16	14	5	1	14	11	13	-2	4	14	16	-16	5	7	14	13	12
8	4	13	25	23	-1	8	13	16	-18	8	1	14	10	-2	-1	4	14	32	32	6	7	14	9	-5
-7	5	13	14	-14	0	8	13	8	2	-9	2	14	13	-16	0	4	14	39	37	-3	8	14	13	-15
-6	5	13	16	-16	2	8	13	33	33	-8	2	14	12	-11	1	4	14	7	-5	-2	8	14	25	-25
-5	5	13	33	34	4	8	13	22	-24	-7	2	14	16	-12	2	4	14	31	-28	-1	8	14	19	21
-4	5	13	12	14	5	8	13	10	9	-6	2	14	31	30	3	4	14	19	-20	0	8	14	21	23
-3	5	13	33	-33	-5	9	13	15	6	-5	2	14	22	21	5	4	14	29	28	2	8	14	8	-5
-2	5	13	7	-11	-2	9	13	26	-25	-4	2	14	61	-62	-7	5	14	11	-14	5	8	14	21	21
-1	5	13	37	-37	-1	9	13	17	-14	-3	2	14	14	-11	-5	5	14	25	26	-2	9	14	10	-7
0	5	13	17	14	0	9	13	27	25	-2	2	14	7	1	-4	5	14	20	21	-1	9	14	10	6
1	5	13	58	59	2	9	13	8	7	-1	2	14	19	19	-3	5	14	15	-17	0	9	14	15	-14
3	5	13	25	-24	4	9	13	16	-16	0	2	14	73	76	-2	5	14	7	-5	1	9	14	19	18
4	5	13	20	-20	-3	10	13	7	11	1	2	14	16	-15	-1	5	14	30	32	2	9	14	23	23
6	5	13	20	17	2	10	13	19	22	2	2	14	34	-37	0	5	14	18	-18	3	9	14	31	-28
7	5	13	9	9	-7	0	14	31	-31	3	2	14	45	-46	1	5	14	17	17	-2	10	14	7	-8
-8	6	13	7	10	-6	0	14	38	36	4	2	14	6	-2	3	5	14	19	-17	-1	10	14	20	23
-6	6	13	21	-23	-5	0	14	26	30	5	2	14	28	28	4	5	14	5	2	0	10	14	12	11
0	6	13	20	-23	-4	0	14	38	-37	6	2	14	10	3	5	5	14	7	13	1	10	14	10	-10
1	6	13	19	-18	-3	0	14	18	19	8	2	14	11	-10	7	5	14	19	15	-7	1	15	25	27
2	6	13	32	32	-2	0	14	21	-21	-6	3	14	8	-9	-6	6	14	20	20	-6	1	15	36	36
3	6	13	15	11	-1	0	14	38	-36	-5	3	14	20	21	-4	6	14	21	-21	-5	1	15	43	-44
4	6	13	17	-15	0	0	14	100	98	-4	3	14	25	21	-3	6	14	12	-10	-3	1	15	13	14
5	6	13	15	13	1	0	14	15	-14	-3	3	14	12	12	-2	6	14	7	-10	-2	1	15	32	34
6	6	13	10	-9	2	0	14	18	-20	0	3	14	33	-33	0	6	14	40	39	-1	1	15	37	37
-7	7	13	16	-15	3	0	14	38	-37	1	3	14	17	17	2	6	14	16	-15	1	1	15	40	-41
-5	7	13	18	16	5	0	14	13	12	2	3	14	41	40	4	6	14	10	-10	2	1	15	22	-21
-4	7	13	11	13	8	0	14	7	-8	3	3	14	23	-24	5	6	14	23	29	3	1	15	16	-17
-3	7	13	11	-11	-9	1	14	7	-9	5	3	14	10	10	6	6	14	12	-6	4	1	15	52	52
-2	7	13	20	-20	-7	1	14	13	13	7	3	14	16	9	-5	7	14	20	21	6	1	15	26	-24

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 13

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	1	15	6	4	-2	5	15	19	20	-3	0	16	17	20	0	4	16	37	-36	-1	9	16	8	-10
8	1	15	23	-20	-1	5	15	29	28	-1	0	16	37	-37	1	4	16	8	-11	0	9	16	6	5
-8	2	15	9	6	0	5	15	20	-18	0	0	16	18	-15	2	4	16	14	-18	-8	1	17	17	-15
-7	2	15	9	9	1	5	15	17	-17	2	0	16	42	-43	3	4	16	39	40	-7	1	17	15	-13
-5	2	15	13	12	4	5	15	30	30	3	0	16	59	60	4	4	16	16	18	-6	1	17	26	-28
-3	2	15	9	-10	5	5	15	9	10	5	0	16	39	-38	5	4	16	27	-28	-4	1	17	21	19
-2	2	15	13	14	6	5	15	20	-19	7	0	16	13	-10	-7	5	16	10	-14	-3	1	17	33	30
0	2	15	12	-11	-5	6	15	29	23	-4	1	16	7	4	-6	5	16	19	17	-2	1	17	54	-54
1	2	15	22	19	-3	6	15	22	-20	-2	1	16	5	7	-5	5	16	11	15	-1	1	17	24	-23
3	2	15	34	-37	-2	6	15	24	26	-1	1	16	12	9	-4	5	16	40	-39	0	1	17	26	28
4	2	15	12	12	0	6	15	19	-18	2	1	16	9	-7	-3	5	16	29	-28	2	1	17	24	25
6	2	15	9	10	1	6	15	23	23	-8	2	16	6	4	-2	5	16	31	34	3	1	17	40	42
-7	3	15	13	14	2	6	15	9	-11	-6	2	16	29	-30	0	5	16	20	21	4	1	17	48	-49
-6	3	15	37	37	3	6	15	25	-24	-5	2	16	46	-45	1	5	16	9	-9	6	1	17	19	18
-5	3	15	24	-23	4	6	15	24	25	-3	2	16	27	25	2	5	16	38	-39	-7	2	17	10	-12
-4	3	15	30	-29	-6	7	15	7	4	-2	2	16	23	22	4	5	16	16	16	-3	2	17	19	18
-3	3	15	9	9	-4	7	15	10	-14	-1	2	16	57	-54	-6	6	16	26	-24	-2	2	17	15	-12
-2	3	15	32	33	-1	7	15	36	34	0	2	16	35	-35	-4	6	16	8	8	-1	2	17	18	-16
-1	3	15	29	30	0	7	15	12	-13	2	2	16	9	-9	-3	6	16	10	12	0	2	17	12	14
0	3	15	22	-22	3	7	15	11	-6	3	2	16	54	58	-2	6	16	19	21	1	2	17	18	19
1	3	15	27	-25	4	7	15	19	20	4	2	16	7	2	-1	6	16	32	-34	3	2	17	12	-15
2	3	15	25	-24	-3	8	15	17	-17	5	2	16	48	-45	0	6	16	20	-18	4	2	17	9	12
4	3	15	34	36	-1	8	15	7	2	8	2	16	3	-1	3	6	16	20	21	6	2	17	8	-4
6	3	15	25	-24	0	8	15	7	-10	-8	3	16	10	12	5	6	16	23	-23	-7	3	17	24	-27
-7	4	15	9	-6	1	8	15	34	32	-3	3	16	6	5	-4	7	16	31	-31	-5	3	17	13	-8
-6	4	15	9	7	3	8	15	18	-18	-2	3	16	34	34	-2	7	16	23	19	-4	3	17	14	14
-5	4	15	20	22	4	8	15	12	15	-1	3	16	37	-38	-1	7	16	27	-26	-3	3	17	39	39
-3	4	15	33	-35	-3	9	15	16	-5	0	3	16	8	-3	0	7	16	12	10	-2	3	17	29	-32
-2	4	15	15	13	-2	9	15	19	18	3	3	16	11	-9	-2	8	16	19	17	-1	3	17	44	-42
2	4	15	10	-8	-1	9	15	27	23	-6	4	16	10	-10	-1	8	16	10	-9	0	3	17	6	8
3	4	15	22	-23	0	9	15	15	-15	-5	4	16	27	-25	0	8	16	25	-23	1	3	17	11	14
4	4	15	16	15	-6	0	16	27	-29	-4	4	16	22	-23	2	8	16	13	11	2	3	17	31	29
-7	5	15	28	28	-5	0	16	40	-39	-2	4	16	41	41	3	8	16	10	11	3	3	17	28	31
-5	5	15	21	-19	-4	0	16	6	-3	-1	4	16	19	-17	-2	9	16	23	22	4	3	17	45	-46

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 14

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	3	17	17	18	-1	0	18	38	37	3	4	18	28	-31	-3	3	19	33	-34	0	2	20	29	-28
-7	4	17	12	-10	0	0	18	23	22	5	4	18	17	17	-2	3	19	13	16	1	2	20	25	-26
-6	4	17	17	15	1	0	18	5	4	-5	5	18	9	-13	-1	3	19	28	26	3	2	20	24	23
-5	4	17	13	-17	2	0	18	39	39	1	5	18	9	2	1	3	19	6	-9	4	2	20	10	4
-4	4	17	18	-18	3	0	18	36	-35	-7	1	19	31	30	2	3	19	24	-25	-3	3	20	8	13
-3	4	17	17	19	4	0	18	18	-17	-5	6	18	10	15	4	3	19	23	21	-1	3	20	13	8
-2	4	17	20	21	5	0	18	23	23	-4	6	18	6	11	5	3	19	10	18	0	3	20	8	8
0	4	17	9	3	6	0	18	19	15	-3	6	18	13	-6	0	4	19	14	13	1	3	20	10	-11
1	4	17	24	-24	-2	1	18	13	-13	-2	6	18	17	-19	1	4	19	7	1	2	3	20	7	7
3	4	17	22	23	1	1	18	8	9	0	6	18	17	16	4	4	19	10	-9	-5	4	20	13	-20
6	4	17	15	-16	-6	2	18	22	20	1	6	18	10	6	-4	5	19	7	-10	-4	4	20	22	-23
-6	5	17	14	-11	-5	2	18	18	18	3	6	18	20	-20	-3	5	19	29	-28	-2	4	20	36	34
-4	5	17	23	22	-4	2	18	33	32	-4	7	18	13	13	-1	5	19	23	22	0	4	20	13	-12
-2	5	17	24	-22	-2	2	18	48	-48	-2	7	18	24	-26	2	5	19	11	-15	1	4	20	17	-19
-1	5	17	30	-28	-1	2	18	42	44	0	7	18	7	3	-2	6	19	11	-14	3	4	20	19	20
0	5	17	22	24	0	2	18	26	28	2	7	18	11	-8	0	6	19	16	15	-2	5	20	8	-5
3	5	17	10	7	2	2	18	28	28	0	8	18	14	11	2	6	19	8	-6	-1	5	20	19	20
4	5	17	23	-22	3	2	18	35	-33	-7	1	19	31	30	-1	7	19	8	9	0	5	20	22	22
-4	6	17	9	-13	4	2	18	18	-19	-3	1	19	47	-47	1	7	19	8	4	1	5	20	20	-20
-3	6	17	38	39	5	2	18	19	20	-1	1	19	42	43	-6	0	20	23	-21	-2	6	20	10	14
-2	6	17	7	1	6	2	18	10	12	0	1	19	10	-11	-5	0	20	11	9	-3	1	21	21	18
-1	6	17	18	-17	-5	3	18	6	-9	1	1	19	12	-10	-4	0	20	15	-12	-2	1	21	21	23
4	6	17	9	4	-4	3	18	14	10	2	1	19	8	-10	-3	0	20	16	-17	0	1	21	24	-24
-4	7	17	15	12	-3	3	18	13	17	3	1	19	21	-23	-2	0	20	30	27	2	1	21	24	25
-3	7	17	12	17	-2	3	18	19	-18	4	1	19	16	15	0	0	20	16	-14	3	1	21	6	-9
-1	7	17	23	-25	0	3	18	7	-7	5	1	19	20	19	1	0	20	12	-8	-5	2	21	11	6
0	7	17	7	2	1	3	18	14	16	-5	2	19	7	3	2	0	20	11	-11	-4	2	21	6	8
1	7	17	6	6	6	3	18	6	4	-3	2	19	8	-9	4	0	20	12	2	-1	2	21	11	11
2	7	17	15	18	-6	4	18	25	26	-2	2	19	13	-12	5	0	20	22	20	0	2	21	8	-9
-3	8	17	33	31	-4	4	18	12	12	0	2	19	10	8	2	1	20	9	-2	-4	3	21	13	13
-1	8	17	13	-14	-2	4	18	28	-25	1	2	19	13	13	-6	2	20	22	-24	-3	3	21	30	32
-5	0	18	26	25	-1	4	18	26	24	2	2	19	14	-14	-4	2	20	15	-14	-2	3	21	13	13
-4	0	18	40	42	-0	4	18	12	16	3	2	19	7	6	-3	2	20	15	-6	-1	3	21	27	-26
-2	0	18	68	-65	2	4	18	8	8	-6	3	19	17	17	-2	2	20	45	45	0	3	21	22	-21

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR SO2-RING FUNK OKTOBER 1979 PAGE 15

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	3	21	23	22	0	4	21	17	-17	-1	0	22	21	-23	0	2	22	13	-8	-1	4	22	10	-13
3	3	21	8	7	0	5	21	14	-16	1	0	22	31	33	1	2	22	24	26	-1	1	23	12	-7
-3	4	21	10	2	-4	0	22	11	11	-2	2	22	8	-12	2	2	22	9	7	0	1	23	17	17
-1	4	21	18	19	-2	0	22	11	-16	-1	2	22	26	-23	0	3	22	17	-14					

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) R. FRAZER, B. M. BIRD, S. A. BEZMAN, I. R. SHAPLEY, R. WHITE und J. A. OSBORNE, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

2) M. J. DOYLE, J. McMEEKING und P. BINGER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 376.

3) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515 (1970).

4) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Organomet. Chem. 161, 371 (1978).

5) S. J. McLAIN und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 100, 1315 (1978).

6) B. BOGDANOVIC, Adv. Organomet. Chem. 17, 105 (1979).

7) C. P. CASEY und H. E. TUINSTRA, J. Am. Chem. Soc. 100, 2270 (1978).

8) N. CALDERON, J. P. LAWRENCE und E. A. OFSTEAD, Adv. Organomet. Chem. 17, 449 (1979).

9) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

10) H. A. SKINNER, J. Chem. Thermodyn. 10, 309 (1978).

11) H.-F. KLEIN, Angew. Chem. 92, 362 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 362 (1980).

12) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 95, 4451 (1973).

13) P. J. DAVIDSON, M. F. LAPPERT und R. PEARCE, Chem. Rev. 76, 219 (1976).

14) P. W. HALL, R. J. PUDDEPHAT, K. R. SEDDON und C. F. H. TIPPER, J. Organomet. Chem. 81, 423 (1974).

15) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7416 (1978).

16) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. M. LIU und P. L. BURK, J. Am. Chem. Soc. 99, 3863 (1977).

17) E. LINDNER, G. VON AU und H.-J. EBERLE, Z. Naturforsch. 33b, 1296 (1978).

18) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).

19) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, J. Organomet. Chem. 191, 143 (1980).

20) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen; E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber., im Erscheinen.

21) E. LINDNER und G. VON AU, Angew. Chem. 92, 843 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 824 (1980).

22) E. LINDNER und G. VON AU, Z. Naturforsch. 35b, 1104 (1980).

23) E. LINDNER und G. VON AU, J. Organomet. Chem. 202, 163 (1980).

24) S. O. GRIM und R. C. BARTH, J. Organomet. Chem. 94, 327 (1975).

25) P. DIVERSI, G. INGROSSO und A. LUCHERINI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 52.

26) K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 571.

27) M. MICKIEWICZ, K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262.

28) P. D. BROTHERTON, C. L. RASTON, A. H. WHITE und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1193.

29) H. H. KARSCH und H. SCHMIDBAUR, Z. Naturforsch. 32b, 762 (1977).

30) H. H. KARSCH, H.-F. KLEIN und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 110, 2200 (1977).

31) H. H. KARSCH, Chem. Ber. 110, 2213 (1977); 110, 2222 (1977).

32) J. Y. MEROUR, C. CHARRIER, J. BENAIM, J. L. ROUSTAN und D. COMMEREUC, J. Organomet. Chem. 39, 321 (1972).

33) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6521 (1976).

34) M. TAMURA und J. KOCHI, J. Organomet. Chem. 29, 111 (1971).

35) M. L. H. GREEN und P. L. I. NAGY, J. Organomet. Chem. 1, 58 (1963).

36) S. J. McLAIN, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5451 (1979); 102, 5610 (1980).

37) R. H. GRUBBS und T. K. BRUNCK, J. Am. Chem. Soc. 94, 2538 (1972).

38) R. H. GRUBBS, P. L. BURK und D. D. CARR, J. Am. Chem. Soc. 97, 3265 (1975).

39) J. X. McDERMOTT, M. E. WILSON und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976).

40) J. LEVISALLES, H. RUDLER und D. VILLEMIN, J. Organomet. Chem. 193, 69 (1980).

41) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).

42) F. CALDERAZZO, K. NOACK und U. SCHAERER, J. Organomet. Chem. 6, 265 (1966).

43) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

44) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).

45) G. VITZTHUM und E. LINDNER, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

46) S. E. JACOBSON, P. REICH-ROHRWIG und A. WOJCICKI, Inorg. Chem. 12, 717 (1974).

47) R. G. SEVERSON und A. WOJCICKI, J. Am. Chem. Soc. 101, 877 (1979).

48) H. BERKE und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).

49) R. L. PRUETT, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

50) D. FORSTER, J. Am. Chem. Soc. 98, 846 (1976).

51) G. P. CHIUSOLI, Acc. Chem. Res. 6, 422 (1973).

52) C. MASTERS, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).

53) P. DIVERSI, G. INGROSSO und A. LUCHERINI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 735.

54) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI und S. MURTAS, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1633.

55) W. KEIM, J. Organomet. Chem. 19, 161 (1969).

56) R. J. McKINNEY, R. HOXMEIER und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 97, 3059 (1975).

57) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber., im Erscheinen.

58) W. HIEBER, W. OPAVSKY und W. ROHM, Chem. Ber. 101, 2244 (1968).

59) E. ARPAC und L. DAHLENBURG, Z. Naturforsch. 35b, 146 (1980).

60) W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 125 (1962).

61) P. W. JOLLY und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. 1965, 5259.

62) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).

63) B. SCHILLING, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.

64) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND und W. McFARLANE, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

65) S. L. MANATT, G. L. JUVINALL, R. I. WAGNER und D. D. ELLEMAN, J. Am. Chem. Soc. 88, 2689 (1966).

66) S. O. GRIM und J. D. MITCHELL, Inorg. Chem. 16, 1762 (1977).

67) M. J. GALLAGHER, Aust. J. Chem. 21, 1197 (1968).

68) T. C. FLOOD, F. J. DISANTI und D. L. MILES, Inorg. Chem. 15, 1910 (1976).

69) K. NOACK, M. RUCH und F. CALDERAZZO, Inorg. Chem. 7, 345 (1968).

70) K. NOACK und F. CALDERAZZO, J. Organomet. Chem. 10, 101 (1967).

71) J. W. EMSLEY, J. FEENEY und L. H. SUTCLIFFE, Progr. in N.M.R. Spectroscopy, Vol. 1, S. 272, Pergamon Press, Braunschweig 1966.

72) P. E. GARROU, Inorg. Chem. 14, 1435 (1975).

73) P. S. PREGOSIN und R. W. KUNZ, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphin Complexes (NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 16), S. 54, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979.

74) G. LA MONICA, S. CENINI, E. FORNI, M. MANASSERO und V. G. ALBANO, J. Organomet. Chem. 112, 297 (1976).

75) F. A. COTTON, G. G. STANLEY und R. A. WALTON, Inorg. Chem. 17, 2099 (1978).

76) D. W. H. RANKIN und A. ROBERTSON, J. Organomet. Chem. 105, 331 (1976).

77) W. S. SHELDRICK, D. SCHOMBURG, A. SCHMIDPETER und T. v. CRIEGERN, Chem. Ber. 113, 55 (1980).

78) S. HOEHNE, E. LINDNER und J.-P. GUMZ, Chem. Ber. 111, 3818 (1978).

79) W. LITTKE und U. DRÜCK, Angew. Chem. 91, 434 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 406 (1979).

80) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 569 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 535 (1979).

81) L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 217 und 245, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

82) P. S. BRATERMANN und R. J. CROSS, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 657; Chem. Soc. Rev. 2, 271 (1973).

83) R. A. SCHUNN, Inorg. Chem. 9, 2566 (1970).

84) M. ORCHIN, Adv. in Catalysis 16, 1 (1966).

85) R. F. HARTLEY, Chem. Rev. 69, 799 (1969).

86) A. J. HUBERT und U. REIMLINGER, Synthesis 1970, 405.

87) M. HIDAI, T. KUSE, T. HIKITA, Y. UCHIDA und A. MISONO, Tetrahedron Lett. 1970, 1715.

88) R. F. HECK, Adv. Organomet. Chem. 4, 243 (1966).

89) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen; E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber., im Erscheinen.

90) M. A. BENNETT und R. WATT, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 94.

91) M. J. CALHORDA und A. R. DIAS, J. Organomet. Chem. 198, 41 (1980).

92) E. BREITMAIER und W. VOELTER, ^{13}C NMR Spectroscopy, 2. Aufl., S. 134 und 135, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.

93) E. LINDNER und G. FUNK, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

94) U. SCHUBERT und A. RENGSTL, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

95) A. J. CARTY, G. N. MOTT und N. J. TAYLOR, J. Organomet. Chem. 182, C69 (1979).

96) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).

97) R. B. KING, A. D. KING Jr., M. Z. IQBAL und C. C. FRAZIER, J. Am. Chem. Soc. 100, 1687 (1978).

98) H. BERKE, persönliche Mitteilung.

99) D. L. S. BROWN, J. A. CONNOR und H. A. SKINNER, J. Organomet. Chem. 81, 403 (1974).

100) G. VON AU, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.

101) E. LINDNER und H. WEBER, Z. Naturforsch. 22b, 1243 (1967).

102) W. KITCHING und C. W. FONG, Organomet. Chem. Rev. A 5, 281 (1970).

103) S. HIETKAMP, D. J. STUFKENS und K. VRIEZE, J. Organomet. Chem. 169, 107 (1979).

104) D. KIVELSON, J. Chem. Phys. 22, 904 (1954).

105) M. I. BRUCE und A. D. REDHOUSE, J. Organomet. Chem. 30, C 78 (1971).

106) M. R. CHURCHILL und J. WORMALD, Inorg. Chem. 10, 572 (1971).

107) S. L. MILES, D. L. MILES, R. BAU und T. C. FLOOD, J. Am. Chem. Soc. 100, 7278 (1978).

108) E. LINDNER, G. FUNK und F. BOUACHIR, Chem. Ber., im Erscheinen.

109) F. BOUACHIR, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Tübingen.

110) R. J. HAINES, A. L. DUPREEZ und I. L. MARIAS, J. Organomet. Chem. 28, 405 (1971).

111) E. O. FISCHER und E. MOSER, J. Organomet. Chem. 5, 63 (1966).

112) D. W. McBRIDE, E. DUDEK und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. [London] 1964, 1752.

113) P. M. TREICHEL, R. L. SHUBKIN, K. W. BARNETT und D. REICHARD, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

114) H. C. KAUFMANN, Handbook of Organometallic Compounds, S. 1514, D. van Nostrand Company Inc., Princeton 1961.

115) H. E. PODALL, J. H. DUMM und H. SHAPIRO, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

116) W. HIEBER und H. FUCHS, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

117) E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1959, 1501.

118) B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, J. Chem. Soc. 1956, 3030.

119) E. W. ABEL, G. B. HARGREAVES und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1958, 3149.

120) T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

121) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

122) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

123) B. WURZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

124) H. H. WILLARD und L. R. PERKINS, Anal. Chem. 25, 1934 (1953).

125) S. HALBERSTADT, Z. Analyt. Chem. 92, 86 (1933).

126) E. RUPP, Z. Analyt. Chem. 86, 217 (1931).

127) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

128) D. T. CROMER und J. B. MANN, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

129) G. SHELDRICK, Univ. Cambridge 1976.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Metallacycloalkane spielen bei katalytischen Prozessen in der organischen Synthese eine wichtige Rolle. Infolge ihrer Labilität treten sie häufig nur als kurzlebige, reaktive Zwischenstufen auf, wodurch sie sich chemischen und spektroskopischen Untersuchungen entziehen. Um die spezifischen Eigenschaften und die Reaktivität von Metallacycloaliphaten studieren zu können, sollten geeignete Modellsubstanzen gefunden werden. Durch Einbau eines metallbenachbarten Donoratoms (Phosphor) gelingt es, genügend hohe Stabilität des Ringsystems zu erreichen, gleichzeitig bleiben charakteristische Eigenschaften eines Metallacycloaliphaten erhalten.

Für den Zugang P-haltiger Mangana- und Rhenacycloalkane erweist sich die reduktive Cycloeliminierung mit Natriumamalgam als besonders erfolgreich und gestattet eine weitgehende Variation der Ringgröße. Die hierfür benötigten Edukte gewinnt man durch Umsetzung von α-Diphenylphosphan-ω-chloralkanen mit Carbonyl(bromo)metall-Systemen von Mangan und Rhenium.

$$\left.\begin{matrix} BrMn(CO)_5 \\ [BrRe(CO)_4]_2 \end{matrix}\right\} + Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl \xrightarrow[\text{- CO}]{C_6H_{12}} (OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$$

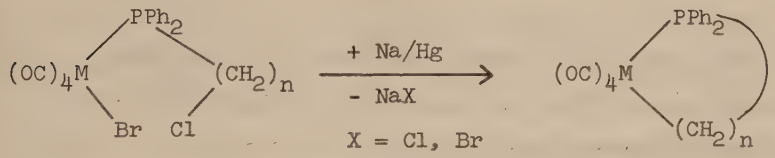
$$M = Mn: \; n = 1\text{-}4$$

$$M = Re: \; n = 2\text{-}4$$

Voraussetzung für die Synthese sechsgliedriger Ringsysteme ist der bisher in der Literatur noch nicht beschrie-

bene Ligand Ph_2P-$(CH_2)_4$-Cl, welcher aus $NaPPh_2$ und 1,4-Dichlorbutan erhalten wird. Bei Sauerstoffkontakt wird dieser in sein stabiles Phosphanoxid $Ph_2P(O)$-$(CH_2)_4$-Cl übergeführt.

Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam auf die Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2(CH_2)_nCl$ führt zu einer reduktiven Cyclisierung unter Bildung drei- bis sechsgliedriger Mangana- und Rhenacycloalkane.



M = Mn: n = 1-4

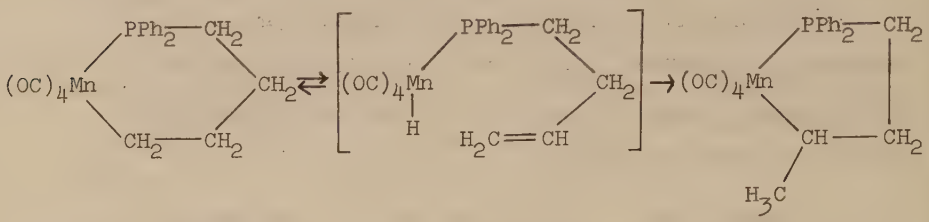
M = Re: n = 2-4

Eigenschaften und Reaktivität der Heterocyclen hängen vom Metall und von der Ringgröße ab. Am unbeständigsten erweist sich das Manganacyclobutan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$, das sich in Lösung schon bei 20°C unter Insertion von CO zersetzt. In Gegenwart von PPh_3 erhält man in glatter Reaktion unter Ringerweiterung das cyclische Acylderivat $Ph_3P(OC)_3\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CO}$.

Infolge der thermischen Labilität des Mangansystems gelang der Nachweis für das Vorliegen eines viergliedrigen Ringes durch Kristallstrukturanalyse nur im Falle des Rhenacyclobutans.

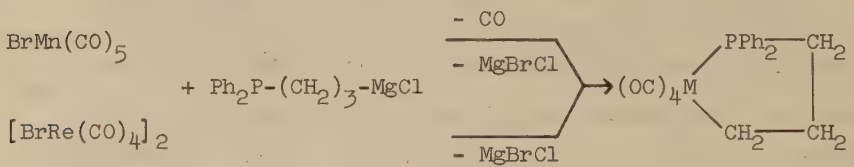
Im Einklang mit einer röntgenographisch festgestellten, deutlichen Aufweitung der Mn-C-Abstände und MnCC-Winkel stößt man beim Übergang vom Cyclopentan- zum -hexan-Derivat bereits an die Stabilitätsgrenze von P-haltigen Manganacycloalkanen.

Bei thermischer Belastung neigt $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$ über ß-H-Eliminierung zur irreversiblen Ringkontraktion unter Bildung des in 3-Stellung methylierten Cyclopentans.



Damit gelang erstmals ein indirekter Beweis für mögliche Ringverengungsreaktionen bei über Metallacycloalkane verlaufenden, katalytischen Prozessen.

Bei den fünfgliedrigen Mangana- und Rhenacycloalkanen läßt sich die Substitution bzw. Addition und reduktive Cycloeliminierung auch in einem einzigen Schritt durchführen.

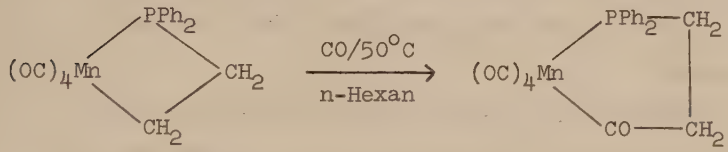


M = Mn, Re

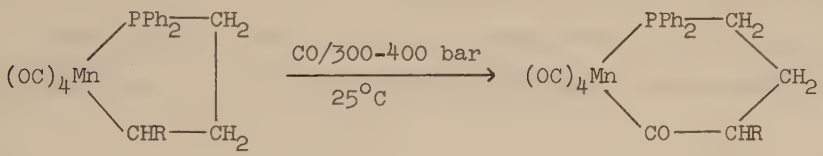
Um ß-Wasserstoff-Übertragung und andere Möglichkeiten eines Zerfalls zu verhindern, muß die Reaktion so geführt werden, daß der nukleophile Angriff des Phosphors und carbanionenartigen C-Atoms des bifunktionellen Alkylphosphans $Ph_2P\text{-}(CH_2)_3\text{-}MgCl$ am betreffenden Metallatom praktisch gleichzeitig erfolgt. Da magnesiumorganische Derivate des Typs $Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}MgCl$ unzugänglich oder instabil (n = 1, 2) bzw. deren Ausbeuten unergiebig (n = 4) sind, ist die Darstellung

von Metallacycloalkanen über Grignard-Verbindungen auf fünfgliedrige Systeme begrenzt.

Wie bei σ-Alkylkomplexen eignet sich die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung auch bei Manganacycloalkanen für Insertionsreaktionen mit Kohlenoxid. Das Pentanon-Derivat erhält man durch Einleiten von CO in eine Lösung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}CH_2$.



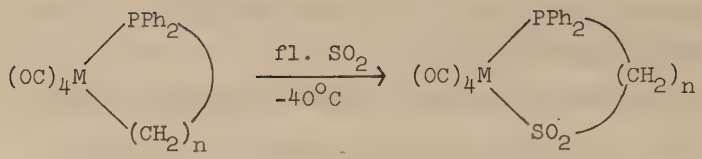
Verschärfte Bedingungen führen auch zur Spaltung der Mn-C-Bindung in den Fünfringen $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}CH_2$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}CHCH_3$.



R = CH_3, H

In Übereinstimmung mit dem deutlich längeren Mn-C-Abstand verläuft die Reaktion beim methylierten Cyclopentan unter etwas milderen Bedingungen als bei der unsubstituierten Spezies; in beiden Fällen ist sie jedoch reversibel.

Obwohl sich die Re-C-Bindung in den Rhenacycloalkanen gegenüber CO indifferent verhält, läßt sie sich ebenso wie die Mn-C-Bindung in den manganhaltigen Heterocyclen mit SO_2 mühelos zu den ringerweiterten Verbindungen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}SO_2$ spalten.



M = Mn, Re; n = 2-4

Eine beim $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}SO_2$ durchgeführte Kristallstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen eines cyclischen Sulfinato-Komplexes.

Die bei Mangana- und Rhenacyclopentanen erfolgreichen Synthesemethoden wurden schließlich anhand ausgewählter Beispiele auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zur Darstellung von fünfgliedrigen Heterocyclen mit Metallen anderer Nebengruppen geprüft. Sie ermöglichen den Zugang der Ferra- und Wolframacyclopentane $h^5\text{-}C_5H_5(OC)_n\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Fe: n = 1; M = W: n = 2). Die Eisen-Verbindung reagiert mit SO_2 unter Bildung des ringerweiterten Sulfinato-Komplexes $h^5\text{-}C_5H_5(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_3}SO_2$.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - E. Breitmaier - G. Gauglitz -

F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier - M. Hanack -

S. Kemmler-Sack - W. Kraus - H. Krüger - D. Krug - U. Kunze -

E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Mauser - E. Müller -

H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann - G. Pausewang -

W. Pracht - A. Rieker - W. Rüdorff - W. Rundel -

F. F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle - H. Straub -

H. Suhr - W. Zeil.

LEBENSLAUF

Guido Funk

Persönliche Daten:

15.02.1953	geboren in Ellwangen/Ostalbkreis
	Eltern: Fridolin Funk, Industrie-Kaufmann
	Irene Funk, geb. Straubmüller
11.11.1977	Heirat mit Sonja, geb. Bodenschatz
25.06.1980	Geburt unserer Tochter Anja

Ausbildung:

1960 - 1964	Schiller-Volksschule Aalen
1964 - 1972	Schubart-Gymnasium Aalen
	Reifezeugnis vom 21.06.1972
1972 - 1977	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
April 1975	Diplomchemiker-Vorprüfung
Sept. 1977	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Okt. 1977-	Diplomarbeit mit dem Thema: "Versuche zur 1,3-
März 1978	dipolaren Cycloaddition von Tetracarbonyl(di-
	methylphosphinsulfid)rhenium mit verschiedenen
	Dipolarophilen"
Mai 1978-	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn
Okt. 1980	Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorga-
	nische Chemie der Universität Tübingen.

Gesamtherstellung : SPRINT-DRUCK GmbH
7 Stuttgart 30, Wiener Str. 117
Telefon 81 26 69

Gesamtherstellung : SPRINT-DRUCK GmbH
7 Stuttgart 30, Wiener Str. 117
Telefon 81 26 69